

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Estudio de rotación interna : Aplicación a derivados de
benceno**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Alfonso Hernández Laguna

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326703219

T1
544
HER

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS

“ESTUDIO DE ROTACION INTERNA. APLICACION A DERIVADOS DEL BENCENO”

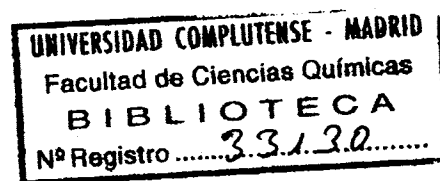
TESIS

para aspirar al Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS

Presentada por
ALFONSO HERNANDEZ LAGUNA



b 25429942
i 3815139x



LABORATORIO DE QUIMICA CUANTICA
INSTITUTO DE QUIMICA FISICA «ROCASOLANO»

Madrid, julio 1974

A MI ESPOSA

Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Química Cuántica, Departamento de Termodinámica Química, del Instituto de Química Física "Rocasolano", bajo la dirección del Dr. D. Yves Gabriel Smeyers Guillemin, a quien me complazco en expresar mi más sincero agradecimiento.

Quiero agradecer también a Dña. María Dolores Haro Ruíz su constante ayuda, a D. Manuel Fernández Nuñez y a Dña. Agustina Mateos Llopis.

Deseo también agradecer la ayuda prestada por el grupo del Dr. D. Juan Manuel de la Figuera Acebal, así como al Dr. D. José Manuel Barrales Rienda y a la Dra. Dña. Sagrario Martínez Carrera.

Finalmente quiero agradecer al Dr. D. Andrés Pérez Masiá, Jefe del Departamento de Termodinámica Química, al Ilmo. Sr. Director del Instituto de Química Física "Rocasolano" Dr. D. Manuel Colomina Barberá, así como a la Dirección General de Universidades e Investigación por haber hecho posible la realización de este trabajo.

ESTUDIO TEORICO DE LA ROTACION INTERNA

APLICACION A DERIVADOS DEL BENCENO

Introducción

Esta Tesis entra dentro del programa de investigación del Laboratorio de Química Cuántica, donde se estudia teóricamente la estructura molecular así como la determinación de magnitudes termodinámicas relacionadas con ella.

En este Instituto, se ha medido experimentalmente el calor de formación y entalpía de sublimación de algunos derivados metilados del benceno (1). A partir de estos datos, se puede calcular, en principio, la barrera de rotación interna correspondiente a los grupos metilos. Dado que existía, en la literatura científica, algunas discrepancias sobre el valor de la entalpía de sublimación de algunos de estos derivados, parecía interesante calcular teóricamente dicha barrera, con ayuda de algún método químico-cuántico.

El problema de la rotación interna ha sido objeto,

en estos últimos años, de un número creciente de estudios, debido al desarrollo de nuevas técnicas más adecuadas para ello. Estos estudios permiten no sólo establecer las conformaciones moleculares preferidas, en el caso de barreras altas, sino también determinar magnitudes termodinámicas, como el calor específico, entropía, etc..., en el caso de barreras medianas o pequeñas.

En un principio, se pensaba que existía libre rotación alrededor de un enlace sencillo (principio de libre rotación de Van't Hoff), ya que no se había podido aislar ningún isómero rotacional, al sustituir en el etano hidrógenos por halógenos {2}. En cambio, se admitía que esta rotación no se daba cuando el enlace era doble, dado que se habían aislado isómeros cis y trans, al efectuar las mismas sustituciones en el etileno. Este fenómeno se explicó más tarde admitiendo la existencia de un enlace entre orbitales paralelos, (enlace π), que impedía extraordinariamente el giro.

Pitzer y Kemp, sin embargo, encontraron, en 1936, que la rotación alrededor del enlace sencillo, C-C, en el etano, estaba impedida, con una barrera de rotación de unas 3 kcal/mol {3}. No se observan isómeros porque el giro está permiti-

do a la temperatura ambiente. En realidad, para poder aislar isómeros rotacionales a la temperatura ordinaria, hace falta una barrera de unas 15 Kcal/mol {4}. La influencia de barreras, inferiores a 15 Kcal/mol, sobre las propiedades químico-físicas, es sin embargo notable.

El estudio de las barreras de rotación ha sido abordado por diversos métodos tales como métodos termodinámicos, medidas de momento dipolar, resonancia magnética nuclear, espectroscopía infrarroja, Raman y microondas, etc..., {5}. Cada uno de estos métodos es más apropiado para un cierto rango de medidas, así por ejemplo, los métodos termodinámicos sólo son sensibles a barreras superiores a las 3 Kcal/mol, los de resonancia, medidas de momento dipolares, espectroscopía infrarroja y Raman son aplicables a barreras comprendidas entre 5 y 20 Kcal/mol, mientras que los de espectroscopía de microondas abarcan un rango que va desde las pocas calorías hasta las 4 Kcal/mol.

Dentro del marco de la química cuántica la determinación de barreras de rotación es uno de los problemas más susceptibles de abordarse, siempre que el método usado sea invariante frente a la operación de rotación. El procedimiento permite generalmente determinar la forma de la barrera o la

superficie de energía potencial cuando existe más de un grupo girando. Por otra parte, desglosando los cálculos, permite investigar sobre el origen de la barrera.

El cálculo se lleva a cabo dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, determinando la energía electrostática total del sistema en función del ángulo de rotación. La única dificultad estriba entonces en el volumen de los cálculos. Por ello, conviene elegir un método suficientemente rápido y de cierta garantía.

Dentro del marco de los métodos "Ab initio" este cálculo sería naturalmente prohibitivo, dado que un problema de unos 11 átomos como la piridina, llevaría semanas de cálculo en los mejores ordenadores {6}. Por ello, hemos recurrido en este trabajo a un método semi-empírico, relativamente simple, que reproduzca bien los resultados experimentales. Se trata del CNDO/2 de Pople {7}, que ha sido ya utilizado ampliamente en cálculos conformacionales {8}.

Esta Tesis se divide en cinco capítulos:

En el primer capítulo, se plantea el cálculo de la función potencial rotacional y se describen las diferentes aproximaciones sucesivas que permiten establecerla numérica

mente: Hartree-Fock, Roothaan y CNDO/2.

En el segundo capítulo, se presenta la ecuación de onda rotacional correspondiente a un rotor impedido y se estudia su resolución. Se clasifican las soluciones teniendo en cuenta el orden de la barrera.

En el tercer capítulo, se plantean los cálculos que se van a realizar y se describen los programas de cálculo que se van a emplear para establecer la función potencial rotacional y resolver seguidamente la ecuación correspondiente.

Los resultados obtenidos, para los varios sistemas moleculares considerados se presentan en el capítulo cuarto. A partir de estos resultados se calculan magnitudes termodinámicas.

Finalmente, en el quinto capítulo se discuten los resultados y se debaten las posibles causas de la barrera.

CAPITULO I

INTRODUCCION MECANICO CUANTICA

A) ECUACION DE SCHRODINGER PARA SISTEMAS MOLECULARES.

1. Sistemas estacionarios.

La ecuación de Schrödinger, {9}, correspondiente a un sistema cuántico de M partículas, en mecánica cuántica no relativista, se escribe como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} (x,t) = H\psi(x,t) \quad (1)$$

donde $\psi(x,t)$ es la función de onda, dependiente de las coordenadas de tiempo y espacio, y H es el operador hamiltoniano.

En el caso de que el operador hamiltoniano no dependa explícitamente del tiempo, la ecuación (1) se puede poner como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = E \psi(x,t) \quad (2)$$

donde E es la energía del sistema. Resolviendo esta ecuación,

{10}, encontramos que la función de onda dependiente del tiempo puede escribirse de la manera siguiente:

$$\psi(x,t) = \psi(x) \cdot e^{-i \frac{Et}{\hbar}} \quad (3)$$

donde $\psi(x)$ es la función de onda independiente del tiempo y la parte exponencial un factor de fase.

Introduciendo (3) en (2) obtenemos la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo:

$$H \psi(x) = E \psi(x) \quad (4)$$

Donde las funciones propias, soluciones del operador hamiltoniano de la ecuación (4), son funciones de estados estacionarios, llevando intrínsecamente toda la información perteneciente al sistema considerado.

En la ecuación (4), el operador hamiltoniano, H , da cuenta de la energía cinética de las M partículas así como de las interacciones eléctricas y magnéticas entre ellas. En esta Tesis, sin embargo, nos limitamos sólo a las interacciones electrostáticas, dado que son las más importantes. En estas condiciones, dicho operador se escribe:

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{1}{M_a} \Delta_a - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \\
 & + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}}
 \end{aligned} \tag{5}$$

siendo n y N el número de electrones y núcleos respectivamente, Z_a el número atómico del núcleo a , m_i y M_a la masa del electrón i y del núcleo a respectivamente.

2. Separación de los Movimientos. Aproximación de Born-Oppenheimer.

a) Separación del movimiento del Centro de Masa.

En el sistema anterior la posición de las partículas, expresada en función de las coordenadas, nos conduce a una ecuación de $3n + 3N$ variables. Podemos reducir esta ecuación diferencial si la expresamos en función de las coordenadas dinámicas del sistema, {11}, encontrando que las coordenadas del centro de masas del sistema y las del resto de las partículas relativas se separan. El problema de M cuerpos queda entonces reducido al de $M-1$ cuerpos, quedando la función de onda:

$$\psi(x_1 \dots x_{n+1}) = \phi(X) \cdot \phi(x_1 \dots x_n) \tag{6}$$

y desdoblándose la ecuación:

$$\begin{aligned}
 & - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_X \phi(X) = E_X \phi(X) \\
 & \left\{ \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{N-1} \frac{\Delta_a}{M'_a} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_a \cdot e^2}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \right. \\
 & \left. + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ba}} \right\} \phi = E_X \phi
 \end{aligned} \tag{7}$$

La primera de estas ecuaciones corresponde al movimiento del centro de masa del sistema, siendo E_X la energía cinética y $\phi(X)$ la función de onda correspondiente.

La segunda corresponde al movimiento relativo de los núcleos y electrones, siendo E_χ la energía de formación del sistema, y $\phi(\chi_1, \dots, \chi_n)$ la función de onda.

Suponiendo que todas las masas reducidas de los electrones sean iguales, la ecuación (7), en unidades atómicas corregidas, se escribe:

$$\left\{ - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N-1} \frac{\nabla_a^2}{M_a} - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \right.$$

$$+ \sum_{a=1}^N \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \} \phi = E'_\chi \phi \quad (8)$$

b) Aproximación de Born-Oppenheimer.

En la ecuación (8) se distinguen las siguientes partes: el 1^{er} término corresponde a la energía cinética de los electrones, el 2° a la energía cinética de los núcleos, el 3° a la energía de atracción de núcleos y electrones, el 4° a la energía de repulsión de los electrones y el 5° a la energía de repulsión de los núcleos. Para resolver esta ecuación hay que realizar algunas aproximaciones. La primera es la de Born-Oppenheimer {12}.

Teniendo en cuenta que las masas electrónicas son mucho más ligeras que las masas de los núcleos, estando sin embargo sometidas a las mismas fuerzas, podemos considerar que el movimiento de los núcleos es mucho más lento que el de los electrones.

Hablando clásicamente {13}, que el movimiento de los núcleos es despreciable durante un período del movimiento de los electrones. Este hecho está íntimamente ligado con el prin

cipio adiabático de Ehrenfest, que nos dice que si un sistema está perturbado lentamente, permanece en estados estacionarios definidos.

En esta aproximación, se consideran los núcleos fijos, por tanto, el término de energía cinética correspondiente de la ecuación (8) será nulo y el de energía potencial sólo influirá en el hamiltoniano electrónico de una forma paramétrica, quedando la ecuación (8):

$$(V_{ee} + T_e + V_{Ne} + V_{NN}) \phi_{eN} = E_{eN} \phi_{eN} \quad (9)$$

siendo T el operador de energía cinética y V el de energía potencial. Donde E_{eN} es la energía de los electrones moviéndose en el campo de N núcleos fijos. En la ecuación (9) V_{NN} influye de forma constante para una configuración determinada de los núcleos. Dado que hay infinitas configuraciones habrá que resolver la ecuación de Schrödinger para cada una de esas configuraciones, obteniendo una hypersuperficie de la Energía electrónica en función de las distancias interatómicas. Esta, evidentemente, sólo tendrá validez dentro del marco de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer la función

ción de onda se factoriza {14}:

$$\phi = \phi_{eN} \phi_N \quad (10)$$

veamos la validez de la aproximación introduciendo (10) en (8):

$$\begin{aligned} \sum_a \frac{1}{M_a} \{ \nabla_a^2 \phi_{eN} \nabla_a^2 \phi_N + \frac{1}{2} [\nabla_a^2 \phi_{eN}] \phi_N \} - \sum_a \frac{1}{2M_a} \phi_{eN} \nabla_a^2 \phi_N - \\ - \frac{1}{2} \sum_i \left[(\nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}) \phi_{eN} \right] \phi_N + (V_{NN} + V_{ee}) \phi_{eN} \phi_N = E \phi_{eN} \phi_N \end{aligned} \quad (11)$$

El término entre llaves lo podemos despreciar considerando que está dividido por la masa nuclear M_a , será por tanto muy pequeño. De esta manera tenemos:

$$[T_N \phi_{eN} + (T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}) \phi_{eN}] \phi_N = E' \phi_{eN} \phi_N \quad (12)$$

Resolviendo la parte electrónica según (9) y dividiendo por ϕ_{eN} queda:

$$(T_N + E_{eN}) \phi_N = E' \phi_N \quad (13)$$

con lo cual observamos que podemos introducir la energía electrónica como operador de energía potencial en el hamiltoniano de los movimientos nucleares. Esto es, tenemos una

$\phi_{eN'}$, que nos define una configuración nuclear y una $\phi_{eN''}$ que nos define otra; la energía electrónica será una función de los parámetros que nos definen las configuraciones nucleares, llegando a ser $E_{eN}(R)$ por tanto, la energía potencial de los movimientos nucleares.

La aproximación de Born-Oppenheimer, según {12}, es sólo válida si $M^{-1/4}$ es mucho menor que la unidad, siendo M la masa media de los núcleos.

B) EL CAMPO AUTOCONSISTENTE.

1. Modelo de Hartree.

Dado que la ecuación de onda, correspondiente a la parte electrónica de la ecuación (8), era imposible de resolver para sistemas polieletrónicos, debido al término de repulsión electrónica, Hartree desarrolló un método para el estudio de átomos polieletrónicos, que se conoce con el nombre del campo autoconsistente, {15}.

Las principales características de dicho método son las siguientes, {16}:

a) Asocia a cada electrón una función de onda monoelectrónica y construye la función de onda total como un producto de las funciones de onda monoelectrónicas

$$\psi(1,2 \dots n) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad (14)$$

b) Define como densidad de carga de un electrón, el producto de su función de onda

$$\phi_i^*(i) \phi_i(i)$$

c) Define un potencial efectivo de la forma:

$$v_i^{\text{eff}} = \sum_{j \neq i}^n \int \frac{\phi_j(j) \phi_j(j)}{r_{ij}} dv_j \quad (15)$$

d) La función de onda del electrón considerado debe ser solución de un hamiltoniano en el que se considera un potencial efectivo definido de la forma anterior.

Haciendo esto para cada uno de los electrones el problema llega a ser determinado.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + v_i^{\text{eff}}\right) \phi_i(i) = \epsilon_i \phi_i(i) \quad (16)$$

Es conveniente definir el operador de Hartree G_i como, {10}:

$$G_i = v_i^{\text{eff}} \quad (17)$$

El problema se plantea al no conocer las funciones de onda monoeléctricas {9}. ¿Como podemos construir el potencial efectivo (17), es decir, la ecuación (16)? Hartree nos muestra que lo podemos hacer por un método iterativo. Suponiendo un conjunto de orbitales monoeléctricos de partida $\{\phi_i^0(i)\}$. De esta forma obtenemos la expresión de los operadores G_i^0 y

resolvemos el conjunto de ecuaciones:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + G_i^0\right) \phi_i^1(i) = \epsilon_i^1 \phi_i^1(i) \quad (18)$$

Cuando conozcamos los $\{\phi_i^1(i)\}$ volvemos a calcular el operador de Hartree y resolvemos un 2° conjunto de ecuaciones semejantes a (18) obteniendo un nuevo conjunto $\{\phi_i^2(i)\}$ y una nueva energía ϵ_i^2 . Se repite el proceso hasta que el hamiltoniano de la anterior iteración sea aproximadamente igual al de la considerada. Cuando ocurra esto diremos que los electrones se encuentran en un campo autoconsistente.

El operador G_i depende exclusivamente de las coordenadas del electrón i considerado, como se puede comprobar desarrollando el operador en serie de Neuman e integrando:

$$G_i = \sum_{j \neq i} \sum_e \sum_m C_{em} F_j(r_i) P_{ej}^{mj}(\cos \theta_i) \cdot e^{im_j \phi_i} \quad (19)$$

En esta expresión se suma sobre todos los $j \neq i$ lo que implica que el operador G_i es diferente para cada electrón. Resulta entonces que las funciones monoelectrónicas, $\phi_i(i)$, no son necesariamente ortogonales entre sí.

El operador de la ecuación (18), H_i , es hermítico, debido al caracter multiplicativo del operador G_i .

Conmuta con los operadores S^2 y S_z , ya que no depende de las coordenadas de spin.

Se admite también que conmuta con los operadores de momento angular L^2 y L_z .

2. Modelo de Hartree-Fock.

En el apartado anterior Hartree, al definir su operador, no tiene en cuenta en absoluto la forma de la función de onda. En particular no tiene en cuenta que deba cumplir el principio de exclusión de Pauli, es decir, la función de onda debe ser antisimétrica.

Este nuevo tratamiento fué apuntado simultaneamente, por Slater, {17}, y Fock, {18}. Slater planteó la forma de la función como un determinante, llamado de Slater, en el que cualquier cambio en las coordenadas de un electrón cambiaba el signo de la función:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (20)$$

donde $(N!)^{-1/2}$ es un factor de normalización.

Fock replanteó la definición del operador G_i .

$$\langle \phi_i(i) | G_i | \phi_i(i) \rangle \equiv \sum_{i \neq j} \langle A\psi | \frac{1}{r_{ij}} | A\psi \rangle \quad (21)$$

donde A es el operador de antisimetrización

$$A\psi = A[\phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)] \quad (22)$$

Si tenemos en cuenta la cuarta regla de Slater para el cálculo de elementos de matriz{19}, {10} (*) tenemos

$$\sum_{i \neq j} \langle A\psi | \frac{1}{r_{ij}} | A\psi \rangle = \sum_{i \neq j} [\langle \psi | \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle - \langle \psi^1 | \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle] \quad (23)$$

Por otra parte, si los spinorbitales son ortogonales la expresión anterior quedará:

$$\begin{aligned} \sum_{i \neq j} \langle A\psi | \frac{1}{r_{ij}} | A\psi \rangle &= \sum_{i \neq j}^n [\langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle - \\ &- \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i(j) \phi_j(i) \rangle] \end{aligned} \quad (24)$$

(*) Cuarta regla de Slater: si tenemos un operador que es suma de operadores bieletrónicos, y cuando las funciones tienen sus spinorbitales idénticos, el elemento de matriz entre determinantes se escribe:

$$\langle A\psi_1 | H | A\psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle - \sum \langle \psi_1^1 | H | \psi_2 \rangle$$

donde el 2° sumatorio son todos los términos correspondientes a una sola trasposición. Si tienen más de 2 spin orbitales diferentes el elemento de matriz es nulo.

Donde podemos definir los operadores de Coulomb y de canje como:

$$J_i^j \phi_i(i) = \langle \phi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_j(j) \rangle \phi_i(i) \quad (25)$$

$$K_i^j \phi_i(i) = \langle \phi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i(j) \rangle \phi_j(i)$$

con lo que el operador G_i quedará:

$$G_i = \sum_{j \neq i} (J_i^j - K_i^j) \quad (26)$$

Si consideramos los operadores J_i^i y K_i^i contruidos con la propia función $\phi_i(j)$ sobre la cual van a actuar, se comprueba que:

$$J_i^i \phi_i(i) = K_i^i \phi_i(i) \quad (27)$$

ya que el operador K_i^i va a intercambiar dos funciones formalmente idénticas. Consecuentemente, si extendemos la sumatoria de la ecuación (26) al valor de $j = i$, el operador G_i quedará inalterado.

$$G_i = \sum_{j=1}^n (J_i^j - K_i^j) \quad (28)$$

Sustituyendo este nuevo operador de repulsión en las ecuacion

nes de Hartree, obtenemos las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^n (J_i^j - K_i^j) \right] \phi_i(i) = \epsilon_i \phi_i(i) \quad (29)$$

Comprobándose que el operador de Hartree-Fock es idéntico para todos los electrones por extenderse la sumatoria de la ecuación (28) a todos los electrones, por lo que los spinorbitales solución de estas ecuaciones son ortogonales, por ser funciones propias del mismo operador pertenecientes a valores propios diferentes.

El operador de Hartree-Fock es hermitico, conmuta con los operadores de momento de spin. Se admite también que conmuta con los operadores de momento angular L^2 y L_z .

3) Modelo de Hartree-Fock para sistemas de capas cerradas.

Se define un sistema de capas cerradas como aquél en el que todos los momentos de spin están compensados.

En este caso, suele asociarse dos electrones de spin opuesto a cada orbital. Este modo de proceder tiene sólo una base empírica, ya que no existe ningún argumento a priori que exija que los spinorbitales de spin opuesto tengan que tener su parte espacial idéntica de dos en dos.

Una función antisimétrica construida de esta manera se denomina función Hartree-Fock Restringida:

$$\Psi = A[\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4) \dots \phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)] \quad (30)$$

En la que la barra sobre el spin orbital indica spin β y los restantes spin α .

Si introducimos esta función de onda en la ecuación (21) (teniendo en cuenta que la sumatoria se extiende a todos los $2n$ electrones, y que es igual sumar sobre los electrones que sobre los orbitales) se encuentra:

$$\begin{aligned} \langle \phi_p(i) | G | \phi_p(i) \rangle &= \sum_{q=1}^n \left[\langle \phi_p(i) \phi_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_p(i) \phi_q(j) \rangle \right. \\ &\quad - \langle \phi_p(i) \phi_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_q(i) \phi_p(j) \rangle + \langle \phi_p(i) \bar{\phi}_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_p(i) \bar{\phi}_q(j) \rangle \\ &\quad \left. - \langle \phi_p(i) \bar{\phi}_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \bar{\phi}_q(i) \phi_p(j) \rangle \right] \quad (31) \end{aligned}$$

Integrado sobre la variable de spin y recordando que las funciones de spin opuesto son ortogonales, se comprueba que la última integral de la expresión anterior se anula mientras que la primera y tercera resultan ser iguales:

$$\begin{aligned} \langle \phi_p(i) | G_i | \phi_p(i) \rangle &= \sum_{q=1}^n [2 \langle \phi_p(i) \phi_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_p(i) \phi_q(j) \rangle \\ &- \langle \phi_p(i) \phi_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_q(i) \phi_p(j) \rangle] \end{aligned} \quad (32)$$

Teniendo en cuenta la correspondencia que existe entre estas integrales y los operadores dados anteriormente, tendremos:

$$G_i = \sum_{q=1}^n (2J_i^q - K_i^q) \quad (33)$$

quedando la ecuación de Schrödinger para un sistema de capas cerradas de la siguiente forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} + \sum_{q=1}^n (2J_i^q - K_i^q) \right] \phi_p(i) = \epsilon_p \phi_p(i) \quad (34)$$

donde ϵ_p es la energía del electrón i en el campo de los demás. En virtud del teorema de Koopmans {20} esta energía será la energía de ionización del electrón i .

La ecuación anterior nos da la energía del electrón i , sin embargo, la suma de las energías de cada uno de los electrones no da la total del sistema. Esto es debido a que la sumatoria del operador de repulsión venía dada para todos los valores de j mayores que i mientras que en la ecuación

(18) se suma sobre $j \neq i$; un operador pues es el doble del otro

$$\sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (35)$$

Para plantear la expresión de la energía total deberemos contar la repulsión una sola vez, y teniendo en cuenta que los orbitales están doblemente ocupados, tendremos:

$$E = \sum_p^n [2 \langle \phi_p(i) | H_i^o | \phi_p(i) \rangle + \sum_q^n \langle \phi_p(i) | 2J_i^q - K_i^q | \phi_p(i) \rangle] \quad (36)$$

Por otra parte como la energía del electrón en el orbital, ϵ_p , es igual a la energía monoeléctronica más la repulsión, se puede poner que:

$$E = \sum_p^n [\langle \phi_p(i) | H_i^o | \phi_p(i) \rangle + \epsilon_p] = \sum_p^n (\epsilon_p^o + \epsilon_p) \quad (37)$$

donde ϵ_p^o es la energía monoeléctronica.

C) RESOLUCION APROXIMADA DE LAS ECUACIONES DE HARTREE-FOCK.

1. Método de Roothaan

La resolución del método de Hartree-Fock, en átomos, es relativamente fácil debido a la simetría central, sin embargo para moléculas se complica extraordinariamente, haciendo prácticamente imposible su resolución excepto en los casos muy simples.

Para poder resolver casos más complicados se pensó aproximar los orbitales numéricos de Hartree-Fock analíticamente, formando un Orbital-Molecular como un desarrollo de unas funciones de base conocidas:

$$\phi_i(i) = \sum_{p=1}^m C_{pi} \chi_p(i) \quad *$$
(38)

Este método fué propuesto por Coulson {21} para la resolución de la molécula de H_2 , y luego, sistematizado por Roothaan {22} y simultaneamente por Hall {23}. Usando una

* Nos referimos los orbitales moleculares en los subíndices i, j ; a las funciones de base con los subíndices p y q y los electrones los ponemos entre paréntesis con la letra i o j .

notación matricial, escribiremos la ecuación (38) como:

$$\phi_i = X \cdot C_p$$

donde

$$X = (x_1, x_2 \dots x_m) \quad y \quad C_p = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{pmatrix}$$

con las que definiremos una nueva matriz

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n/2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \dots & c_{mn/2} \end{pmatrix}$$

En la que el primer índice se refiere a las funciones de base y el segundo al orbital molecular.

En la ecuación (38), m debe ser mayor o igual que $n/2$ con objeto de evitar dependencias lineales.

Las condiciones de ortonormalidad en los orbitales moleculares nos vendrán indicadas en términos del desarrollo de las funciones de base

$$\langle \phi_i(i) | \phi_j(i) \rangle = \sum_p^m \sum_q^m c_{pi} \langle x_p(i) | x_q(i) \rangle c_{qj} = C_i' S C_j = \delta_{pq} \quad (39)$$

En la que C_i^T es el vector fila, transpuesto de C_i , y S la matriz de los recubrimientos definida por los elementos de matriz:

$$S_{pq} = \langle \chi_p(i) \chi_q(i) \rangle$$

De igual manera podemos representar los operadores H_i^o , J_i^j , K_i^j y el F en el espacio de estas funciones de base:

$$\langle \phi_i(i) H_i^o \phi_j(i) \rangle = C_i^T H C_j$$

$$\langle \phi_i(i) J_i^k \phi_j(i) \rangle = C_i^T J^k C_j$$

$$\langle \phi_i(i) K_i^k \phi_j(i) \rangle = C_i^T K^k C_j$$

$$\langle \phi_i(i) F_i \phi_j(i) \rangle = C_i^T F C_j$$

cumpléndose propiedad:

$$C_i J^k C_i = C_k J^i C_k$$

$$C_i K^k C_i = C_k K^l C_k$$

Para determinar el mejor conjunto de coeficientes de las funciones de base conocidas, tenemos que estudiar la variación de la energía con respecto a los coeficientes:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i (\delta \mathbb{C}_i^T) H \mathbb{C}_i + \sum_i \sum_k [(\delta \mathbb{C}_i^T) (2 \mathbb{J}_i^k - \mathbb{K}_i^k) \mathbb{C}_i + \\ & + (\delta \mathbb{C}_k^T) (2 \mathbb{J}_k^i - \mathbb{K}_k^i) \mathbb{C}_k] + 2 [\mathbb{C}_i^T H (\delta \mathbb{C}_i) + \\ & + \sum_i \sum_k [(\mathbb{C}_i^T (2 \mathbb{J}_i^k - \mathbb{K}_i^k) (\delta \mathbb{C}_i) + \mathbb{C}_k^T (2 \mathbb{J}_k^i - \mathbb{K}_k^i) (\delta \mathbb{C}_k)] \end{aligned}$$

y como los operadores son hermíticos:

$$\delta E = 4 \sum_i^{n/2} (\delta \mathbb{C}_i^T) [H + \sum_i^{n/2} (2 \mathbb{J}_i^K - \mathbb{K}_i^K)] \mathbb{C}_i$$

con lo cual:

$$\delta E = 4 \sum_i^{n/2} (\delta \mathbb{C}_i^T) F \mathbb{C}_i \quad (40)$$

Ahora bien esta ecuación debe ser compatible con las condiciones de ortonormalidad de las funciones de base de la ecuación (39):

$$(\delta \mathbb{C}_i^T) \mathbb{S} \mathbb{C}_k + \mathbb{C}_i^T \mathbb{S} (\delta \mathbb{C}_k) = 0$$

La introducción de estas condiciones en la ecuación (40) se hace mediante el método de los multiplicadores de Lagrange:

$$\delta E' = 4 \sum_i^{n/2} (\delta \mathbb{C}_i^T) [F \mathbb{C}_i - \sum_k^{n/2} \mathbb{S} \mathbb{C}_k \epsilon_{ik}]$$

Para que la variación de la energía sea mínima, es necesario que su primera derivada sea cero, y para que se anule la ecuación anterior es necesario que los términos entre corchetes se anulen, por tanto:

$$FC_i = \sum_k^{n/2} C_k \epsilon_{ik}$$

Debemos de observar en la ecuación anterior que la matriz F tiene dimensión $m \times m$, igualmente la S , mientras que la matriz C sólo tiene de dimensiones $m \times n/2$. Ahora podemos identificar la matriz C con las $n/2$ primeras columnas de la matriz C' cuyas dimensiones son $m \times m$ que diagonaliza la matriz F con lo cual, y en forma de ecuación secular, las ecuaciones de Roothaan se escriben:

$$[F - S\epsilon] C' = 0 \quad (41)$$

En la matriz C' las $n/2$ primeras columnas corresponden a los orbitales ocupados, y las $m - n/2$ restantes son las correspondientes a los orbitales virtuales.

Hay que tener en cuenta, la necesidad de aplicar sucesivas iteraciones hasta que el campo sea autoconsistente, ya que la matriz F depende también de los orbitales. Co

mo ya apuntamos en los métodos anteriores, hay que elejir unos orbitales de partida que introduciremos en el operador en la primera iteración. En este caso, introduciremos unos coeficientes de partida que se irán mejorando hasta la autoconsistencia.

Teniendo en cuenta que la expansión es limitada, por tanto, el método de Roothaan será una aproximación del método de Hartree-Fock. Por ello, es de suma importancia una buena elección de las funciones de base.

2. El Método CNDO/2

El estudio de la estructura molecular, dentro de los métodos descritos anteriormente, plantea un volumen de cálculo demasiado grande para poder abordar moléculas de un cierto número de átomos.

Como se sabe, el número de integrales crece con la cuarta potencia del número de electrones, {24}.

Para poder resolver la ecuación secular (41) del método de Roothaan, conviene ortogonalizar las funciones de base de forma que la matriz de recubrimiento se convierta en

una matriz unidad para poder recurrir a los métodos de diagonalización habituales. Esta ortonormalización de las funciones de base nos conducen a una nueva complicación en los cálculos.

La necesidad, pues, de simplificar los métodos "Ab Initio" es perentoria para el estudio de sistemas moleculares complejos.

La aproximación más grosera es la del método de Hückel {25}, existiendo toda una gama de métodos semiempíricos, {26}, cuyas aproximaciones están justificadas en la medida que reproducen los datos experimentales.

Una aproximación importante, común a estos métodos, es la del recubrimiento diferencial nulo (ZDO), {27}, {28}, que nos permite diagonalizar la ecuación secular simplificando los cálculos, permitiendo además despreciar un gran número de integrales de repulsión electrónica (canje e híbridas).

Existen otros tipos de aproximaciones sobre el cálculo de las integrales, introduciéndolas como parámetros obtenidos de una forma semiempírica. Este tipo de aproximaciones se introduce en los programas de cálculo como una parametrisación.

zación propia del método. Es de suma importancia tener en cuenta la invariancia de estas aproximaciones frente en la rotación e hibridación.

Una combinación de todas estas aproximaciones conduce al llamado método CNDO/2 (Complete Neglected of Differential Overlap = Recubrimiento Diferencial nulo entre todos los orbitales) de Pople, Santry y Segal {7}, {29}. El método se limita a los electrones de valencia.

a) Descripción del Método CNDO/2

1° Se utilizan, como funciones de base, unos orbitales ortonormales. Estos orbitales son, en principio, unos orbitales atómicos centrados sobre cada uno de los átomos que forman la molécula.

$$\langle \chi_p | \chi_q \rangle = \delta_{pq} \quad (42)$$

Las condiciones de ortonormalidad para los orbitales moleculares se escriben entonces:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_p^m c_{pi} c_{pj} = \delta_{ij}$$

Los elementos de la matriz de densidades de carga y órdenes de enlace toman la forma:

$$P_{pq} = 2 \sum_i^{\text{OCP.}} C_{pi} C_{qi}$$

donde los elementos diagonales P_{pp} corresponden a la densidad electrónica por orbital de base χ_p ; la suma sobre todos ellos corresponde al número de electrones de valencia:

$$\sum_p P_{pp} = 2 N$$

Los elementos no-diagonales P_{pq} son los llamados órdenes de enlace entre orbitales de base. Relacionan las energías de enlace, si p y q están sobre átomos vecinos.

2° Se desprecian las integrales híbridas y las de canje de repulsión electrónica, que dependen en primera aproximación del recubrimiento entre los diferentes orbitales atómicos:

$$\langle pq | rs \rangle = \langle pp | rr \rangle \delta_{pq} \delta_{rs} \quad (43)$$

donde se simboliza el orbital χ_p por la letra p .

3° Se calculan las integrales de repulsión, suponiendo que los orbitales de base son orbitales de Slater:

$$\chi_{n,l,m} = \frac{(2a)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} \cdot e^{-ra} Y_l^m \quad (44)$$

donde $a = \frac{Z}{n}$, siendo Z la carga de Slater. Estas integrales, sin embargo, se calculan todas de la misma manera, independientemente de la parte angular, si bien los orbitales, correspondientes a números cuánticos angulares diferentes y centrados sobre un mismo núcleo, siguen siendo ortonormales. En estas condiciones, todas las integrales de repulsión entre dos centros A y B son iguales:

$$\langle p_A p_A | p_B p_B \rangle = \langle p_A p_A | q_B q_B \rangle = \gamma_{AB}$$

4° Los elementos diagonales y no diagonales, entre orbitales pertenecientes a un mismo átomo, de la matriz de interacción monoeléctronica de "core" son evaluados con ayuda de una generalización de la aproximación de Goeppert-Mayer-Sklar {30}

$$H_{pq} = \langle p_A | -\frac{1}{2} \Delta + V_A + \sum_{B \neq A} V_B | q_A \rangle \quad (46)$$

donde el sumatorio se aplica a todos los átomos. V_B se define como sigue:

$$V_B = P_B - Z_B \frac{P_B P_B}{r_{ij}} dv \quad (47)$$

donde P_B es el potencial de "penetración" que ejerce el átomo neutro B sobre un electrón centrado en A.

* "core" = núcleos + electrones internos.

Conviene distinguir en la expresión (46), los dos términos siguientes:

$$H_{pq} = \langle p_A | -\frac{1}{2} \Delta + V_A | q_A \rangle + \sum_{B \neq A} \langle p_A | V_B | q_A \rangle \quad (48)$$

El primero nos mide esencialmente la energía del electrón en orbital atómico cuando $p = q$. Este término, U_{pp} , se evalúa de forma paramétrica, cuando $p \neq q$ U_{pq} es igual a cero.

El segundo sumando es una integral de atracción entre orbitales centrados en un mismo átomo A y un centro B.

El método CNDO/2 desprecia estas integrales cuando $p \neq q$:

$$\langle p_A | V_B | q_A \rangle = V_{AB} \delta_{pq} \quad (49)$$

Esta aproximación puede considerarse como una extensión de la 3ª para que dicho método sea coherente.

Cuando $p = q$, la integral se hace proporcional a la integral de repulsión:

$$V_{AB} = -Z_B \langle p_A p_A | q_B q_B \rangle = -Z_B \gamma_{AB} \quad (50)$$

5° Los elementos no diagonales de la matriz de interacción monoelectrónica de "core" entre orbitales pertenecientes a átomos diferentes, A y B, son proporcionales a los recubrimientos:

$$H_{pq}^{\circ} = \beta_{pq} = \beta_{AB}^{\circ} \langle p_A q_B \rangle \quad (51)$$

donde β_{AB}° es un parámetro que depende de la naturaleza de los átomos A y B. En esta expresión, las integrales de recubrimiento se calculan esta vez rigurosamente, teniendo en cuenta la parte angular.

b) Discusión de las aproximaciones

1° La aproximación del recubrimiento diferencial nulo puede justificarse si postulamos que se utilicen como funciones de base unos orbitales ortogonalizados por el método de Löwdin. De hecho, se puede afirmar que se desconoce la forma exacta de las funciones de base, ya que el método de calcular los elementos de matrices es esencialmente paramétrico. El procedimiento de ortonormalización de Löwdin nos proporciona unas funciones de base, "cuasi localizadas", y nos conserva la simetría del sistema {31}.

2° Integrales de repulsión

Esta interpretación de la aproximación del ZDO permite no sólo diagonalizar la matriz S , simplificando así las ecuaciones de Roothaan, sino también reducir el número de integrales. En efecto se comprueba fácilmente, en primera aproximación, que las integrales de canje e híbridas son muy pequeñas, cuando están planteadas entre orbitales ortogonales. Para ello, basta recurrir a la aproximación de Mulliken {32} para el cálculo aproximado de integrales:

$$\langle pq \, rs \rangle = \frac{S_{pq} \cdot S_{rs}}{4} (\langle ppr \rangle + \langle ppss \rangle + \langle qqrr \rangle + \langle qqss \rangle)$$

donde S_{pq} y S_{rs} son los recubrimientos entre orbitales de base.

Como los recubrimientos S_{pq} y S_{rs} son nulos cuando $p \neq q$ o $r \neq s$, se comprueba que estas integrales son nulas.

Algunos autores han comprobado de manera rigurosa que dichas integrales son efectivamente muy pequeñas, cuando se utilizan orbitales ortogonalizados por el método de Löwdin {33}, {34}. En cambio, la integrales de coulomb son muy parecidas en ambas bases.

3° Invariancia

Con la tercera aproximación, el método CNDO/2 consigue restablecer la invariancia frente a la rotación. En efecto, se puede expresar una rotación de un orbital, por una transformación ortogonal entre orbitales centrados sobre un mismo átomo.

$$\chi_r' = \sum_q \chi_q C_{qr}$$

siendo C una matriz ortogonal.

La expresión más general de las integrales de repulsión correspondientes a dicho orbital rotado viene dado por:

$$\langle rs|pp \rangle = \sum_q \sum_u C_{qr} C_{us} \langle qu|pp \rangle$$

Teniendo en cuenta la aproximación 2°, se puede escribir:

$$\langle rs|pp \rangle = \sum_q C_{qr} C_{qs} \langle qq|pp \rangle$$

Ahora bien, como la transformación es ortogonal y como los orbitales q están centrados sobre un mismo átomo, es decir, que todas las integrales $\langle qq|pp \rangle$ son iguales, se puede poner:

$$\langle rs|pp \rangle = \gamma_{AB} \sum_q C_{qr} C_{qs} = \gamma_{AB} \delta_{rs}$$

Comprobando que la invariancia frente a la rotación ha sido preservada.

4° Integral de atracción.

La evaluación de la integral de atracción, que consiste en hacerla proporcional a la integral de repulsión, equivale a despreciar la integral de penetración, que se obtiene a partir de la fórmula (47):

$$\langle p_A V_B p_A \rangle = \langle p_A p_B p_A \rangle - Z_B \langle p_B p_B | p_A p_A \rangle$$

Pople y colaboradores adoptaron esta aproximación dado que habían encontrado resultados poco satisfactorios al calcular la integral de atracción rigurosamente (método CNDO/1), obteniendo distancias de equilibrio demasiado cortas, {8}. Al suprimir el efecto de penetración, encontraron valores más razonables.

5° Integral de resonancia

Al evaluar el término no diagonal, entre orbitales pertenecientes a átomos diferentes, puede verse, generalizanse

do la fórmula (46), que se desprecian las integrales a tres centros:

$$H_{pq}^{\circ} = \langle p_C | -\frac{1}{2} \Delta + V_A + V_C | q_A \rangle + \sum_{\substack{B \neq A \\ B \neq C}} \langle q_C | V_B | q_A \rangle$$

Esta simplificación puede considerarse como una generalización de la aproximación 2°, que desprecia las integrales de repulsión electrónica a tres centros, por ser integrales híbridas o de canje. Por tanto, para que el método sea coherente, se desprecian dichas integrales de atracción a tres centros.

El hecho de evaluar el elemento de matriz con ayuda de la integral de recubrimiento:

$$H_{pq}^{\circ} = \beta_{AB}^{\circ} \langle p_A | q_B \rangle$$

supone evidentemente $\langle p_A | q_B \rangle \neq 0$. Por ello, hay que considerar esta aproximación completamente independiente de la aproximación del recubrimiento diferencial nulo que exige $S_{pq} = 0$.

c) Cálculo de los elementos de matriz y expresión de la energía

En el cálculo de los elementos de matriz de Har-

tree-Fock:

$$F_{pq} = H_{pq}^{\circ} + \sum_{r,s} P_{rs} (\langle pq|rs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr|qs \rangle)$$

podemos distinguir dos casos:

1° Elementos diagonales:

$$F_{pp} = H_{pp}^{\circ} + \sum_{r,s} P_{rs} (\langle pp|rs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr|ps \rangle)$$

Según la segunda aproximación las integrales diferentes de cero serán aquellas en que $r = s$, con lo que:

$$F_{pp} = H_{pp}^{\circ} + \frac{1}{2} P_{pp} \gamma_{pp} + \sum_{r(\neq p)} P_{rr} \gamma_{pr}$$

La tercera aproximación nos lleva a que las integrales sólo dependerán de los átomos sobre los que están centrados:

$$F_{pp} = H_{pp}^{\circ} + \frac{1}{2} P_{pp} \gamma_{AA} + \sum_r^A P_{rr} \gamma_{AA} + \sum_r^{(B \neq A)} P_{rr} \gamma_{AB}$$

Como la suma de los elementos diagonales de la matriz densidad es la densidad electrónica P_{BB} .

$$F_{pp} = H_{pp}^{\circ} - \frac{1}{2} P_{pp} \gamma_{AA} + P_{AA} \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} P_{BB} \gamma_{AB}$$

Introduciendo la expresión (48) para los elementos monoelectrónicos:

$$F_{pp} = U_{pp} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{pp}) \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} \gamma_{AB} + V_{AB})$$

2° Elementos no diagonales

Haciendo una deducción semejante, los elementos no diagonales de la matriz de Hartree-Fock quedarán:

$$F_{pq} = \beta_{AB}^0 \langle p_A q_B \rangle - \frac{1}{2} P_{pq} \gamma_{AB}$$

Esta ecuación se aplica también si p y q están centrados sobre el mismo átomo, teniendo en cuenta que $\langle p_A q_A \rangle = 0$.

La expresión de la energía nos vendrá dada por:

$$E_T = \frac{1}{2} \sum_{pq} P_{pq} (H_{pq} + F_{pq}) + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Esta energía se puede poner en función de las contribuciones monoatómicas y biatómicas:

$$E_T = \sum_A E_A + \sum_{A<B} E_{AB}$$

donde

$$E_A = \sum_p^A P_{pp} U_{pp} + \frac{1}{2} \sum_p^A \sum_q^A (P_{pp} P_{qq} - \frac{1}{2} P_{pq}^2) \gamma_{AA} \quad (52)$$

y

$$E_{AB} = \sum_p^A \sum_q^B (2P_{pq}^B P_{pq} - \frac{1}{2} P_{pq}^2 \gamma_{AB}) + \left(\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + P_{AA} V_{AB} + \right. \\ \left. + P_{BB} V_{BA} + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} \right) \quad (53)$$

Cuando la separación entre los átomos es grande, este último paréntesis puede aproximarse a $Q_A Q_B / R_{AB}$, donde Q_A es la carga neta dada por:

$$Q_A = Z_A - P_{AA}$$

d) Parametrización

El conjunto de orbitales de base, utilizado en el método CNDO/2 para la evaluación de las integrales, son orbitales de Slater (44), con las cargas dadas por las reglas de Slater, excepto en el Hidrógeno que se suele tomar 1,2.

Las integrales de repulsión se calculan por las fórmulas dadas por Roothaan, {35}, entre orbitales de simetría S de la capa de valencia considerada.

Los elementos de matriz monoatómicos de "core", U_{pp} , se determinan recurriendo al teorema de Koopmans, {20}, En

efecto, se sabe que el potencial de ionización de un átomo se escribe dentro de esta aproximación:

$$- I_p = U_{pp} + \sum_q^{n/2} (2\langle pp|qq\rangle - \langle pq|pq\rangle)$$

donde p es un orbital del sistema del cual se extrae un electrón. Ahora bien, teniendo en cuenta las aproximaciones 2^a y 3^a, se obtiene:

$$- I_p = U_{pp} + (Z_A - 1) \gamma_{AA} \quad (54)$$

Del mismo modo, se puede expresar la afinidad electrónica como:

$$- A_p = U_{pp} + \sum_q^{n/2} (2\langle pp|qq\rangle - \langle pq|pq\rangle)$$

donde p es un orbital virtual al que se añade un electrón (por lo tanto $p \neq q$). Ahora bien, por las mismas consideraciones que en el caso anterior, se obtiene:

$$- A_p = U_{pp} + Z_A \gamma_{AA} \quad (55)$$

El método CNDO/2 promedia las expresiones (54) y (55) para el cálculo de U_{pp} , quedando:

$$- 1/2 (I_p + A_p) = U_{pp} + (Z_A - 1/2) \gamma_{AA}$$

Para el cálculo de los U_{pp} basta, pues, recurrir a unas tablas de potenciales de ionización y electroafinidad, por ejemplo {8}.

Las integrales de recubrimiento, para la evaluación de la integral de resonancia, se calculan rigurosamente mediante fórmulas analíticas, {36}, los parámetros β_{AB}° se calculan mediante la expresión:

$$\beta_{AB}^{\circ} = 1/2 K (\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ})$$

donde β_A° y β_B° son unos parámetros característicos del centro A ó B, ajustados empíricamente, y K una constante que depende de la fila del sistema periódico en que se encuentra el átomo considerado {8}.

CAPITULO II

ROTACION INTERNA

Introducción

En el capítulo anterior, hemos planteado la ecuación de onda relativa a los movimientos nucleares (13):

$$[T_N + E_{eN}(R)] \phi_N = E' \phi_N \quad (13)$$

y hemos resuelto la determinación de la función potencial electrónica, $E_{eN}(R)$, en función de las coordenadas nucleares. En este capítulo, nos ocuparemos de la resolución de la ecuación (13).

Dentro de los movimientos nucleares se distinguen, movimientos de rotación y movimientos de vibración. Se recuerda que el movimiento de traslación (movimiento del centro de masas) ya ha sido separado. Generalmente, los movimientos de vibración y rotación son de energía lo suficientemente diferente como para ser tratados independientemente (principio adiabático). La separación de los movimientos de vibración se lle

va a cabo por el conocido procedimiento de las coordenadas normales. La rotación interna o torsión interfiere, sin embargo, con la rotación externa. A continuación, vamos a estudiar la separación de estos dos movimientos.

A) EL HAMILTONIANO DE ROTACION

Para poder abordar el problema de rotación interna debemos plantear la ecuación de onda correspondiente a los movimientos de rotación. La separación de los movimientos de rotación depende fundamentalmente de la simetría de los rotores. Nosotros estudiaremos dicha separación en el caso de un rotor de gran simetría y luego extenderemos el razonamiento a los casos de menor simetría.

1. El operador de energía potencial

Dado que se trata de un movimiento de rotación entre partes distintas de una molécula, dicha rotación vendrá descrita por uno o varios ángulos . . . Por tanto, las interacciones entre las varias partes, es decir, la energía potencial será función de estos ángulos. Esta función será de periodicidad n , siendo n el número de configuraciones equivalentes en un giro de 360° .

La función potencial se puede desarrollar en series de Fourier, que para el caso de periodicidad n viene dada por:

$$V(\phi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \cos Kn\phi + \sum_{k=0}^{\infty} b_k \operatorname{sen} Kn\phi \quad (56)$$

Cuando se trata de un rotor interno aislado, se comprueba que la barrera es simétrica, es decir, la función potencial no depende del sentido de giro. Esto se traduce matemáticamente en que la función potencial es de simetría par, por lo tanto, nos quedaremos con el primer término del segundo miembro de la ecuación (56).

$$V(\phi) = a_0 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \cos Kn\phi \quad (57)$$

Cuando existen dos rotores internos, la ecuación (56) depende de dos coordenadas de rotación. Sin embargo podemos desarrollar la función potencial como dependiente de una sola variable {37}.

$$V(\phi_1 \phi_2) = \sum_i a_i V_i(\phi_1) \quad (58)$$

en la que los coeficientes a_i dependen a su vez del ángulo ϕ_2 , teniendo la forma:

$$a_i = \sum_j a_{ij} v_j(\phi_2) \quad (59)$$

Si introducimos esta ecuación en la (58) nos encontramos que es una función del tipo:

$$V(\phi_1 \phi_2) = \sum_i \sum_j a_{ij} v_i(\phi_1) v_j(\phi_2) \quad (60)$$

que es un producto de funciones semejantes a la (56). Debido a la simetría par de las funciones potenciales no aparecerán términos cruzados de senos y cosenos. Para el caso que nos ocupa, la función viene dada por:

$$\begin{aligned} V(\phi_1 \phi_2) = & \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{k'=0}^{\infty} a_k a_{k'} \cos Kn\phi_1 \cos K'n\phi_2 + \\ & + \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{k'=0}^{\infty} b_k b_{k'} \sin Kn\phi_1 \sin K'n\phi_2 \end{aligned} \quad (61)$$

En esta ecuación se pueden distinguir esencialmente cuatro tipos de términos:

- 1º) Los términos que contienen una sola función coseno,
- 2º) Los términos que contienen dos funciones cosenos,
- 3º) Los términos que contienen dos funciones senos.
- 4º) Finalmente existe un término independiente destinado a ajustar el cero de la energía.

Los dos primeros tipos no dependen del sentido de giro de los ángulos de rotación, mientras que el tercero si. Los términos del primer tipo describen, como veremos, el potencial medio de un solo rotor sometido a las interacciones medias del otro.

Los del segundo tipo describen dichas interacciones, mientras que los del tercero describen el grado de dependencia mutua entre ambos movimientos. Por ello, estos últimos términos deben de considerarse como unos términos de acoplamiento, que permiten un posible "engranaje".

Esta función se puede generalizar a más de dos variables. En lo sucesivo, sólo consideraremos el caso de un rotor interno aislado, salvo que se diga lo contrario.

En el caso de una variable, la función potencial (56) puede ponerse también como:

$$V(\phi) = \frac{V_n}{2} (1 - \cos n\phi) + \frac{V_{2n}}{2} (1 - \cos 2n\phi) + \dots \quad (62)$$

siendo V_n la altura de la barrera. En los casos a conside-

rar normalmente, tomaremos los dos o tres primeros términos, aunque en los cálculos experimentales encontrados en la bibliografía se suelen quedar con el primer término, debido a que los siguientes son, por regla general, mucho más pequeños. Concretamente, en los casos de periodicidad tres, los términos de V_6 suelen ser del 3% de V_3 {4}.

Sin embargo, se observan, como veremos, funciones potenciales en las cuales el primer término no es el más importante, Este hecho se presenta cuando existen varias interacciones de periodicidad diferente.

El término V_{2n} ha sido objeto de múltiples esfuerzos para su determinación experimental {38}, así como en la interpretación teórica dentro del origen de la barrera. El signo de este coeficiente nos marca la forma de la barrera. Si este es positivo, nos indica un aumento de la pendiente en la representación gráfica de la función potencial, por tanto, un ensanchamiento del máximo de la curva. Si es negativo, el valle se ensancha y el máximo se agudiza. Según Lowe y Parr {39}, en el caso del etano de periodicidad tres, V_6 es negativo. Este resultado se debe a una mayor repulsión de los

protones de los grupos metilo. Si V_6 fuera positivo, se debería a una mayor atracción.

2. La Energía Cinética

Para poder formular la expresión de la energía cinética de rotación, en mecánica clásica, conviene basarse sobre un modelo molecular. Este modelo consistirá en dos cuerpos rígidos unidos entre sí por un eje. Uno de estos ha de ser un rotor simétrico, sin importar cual de los dos. Por conveniencia se toma el simétrico como el rotor interno y el otro grupo como una estructura fija,

La molécula en su giro tiene cuatro grados de libertad: Los tres ángulos de Euler α , β y γ , y el de rotación interna ϕ . La formulación de la función hamiltoniana depende del sistema de coordenadas usado. En la bibliografía se suelen encontrar dos formulaciones: el método del eje interno (IAM) dado por Nielsen {40} y Dennison {41} que consideran el eje de rotación interna como uno de los ejes de coordenadas de la molécula, la elección de los otros dos viene determinada de una forma un tanto arbitraria, aunque se suelen tomar teniendo en cuenta la simetría de la molécula.

El segundo método es el llamado de los ejes principales (PAM), introducido por Wilson {42} y Crawford {43} en el que el sistema de ejes coordenados es el de los ejes principales de la molécula. Por otra parte, ya que el rotor posee un eje de simetría, el sistema de ejes principales no se alterará, como veremos, por un giro intramolecular. El método que usaremos es el PAM debido a su mayor sencillez de formulación y a que suele ser más adecuado para moléculas grandes. Además existen tablas que hacen más fácil el análisis del espectro de rotación {44}.

a) Método de los ejes principales

Primero vamos a definir el sistema de coordenadas usado en este método {45}. El origen de coordenadas cartesianas del sistema viene situado en el centro de masas de la molécula, definido por:

$$\sum_i m_i r_i^C = 0$$

donde m_i es la masa del i ésimo átomo y r_i^C es el vector de posición de dicho átomo i . Para cualquier sistema que gira alrededor de un eje el momento de inercia está definido por:

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

en el que r_i es la distancia del átomo i al eje alrededor del que gira. Para un sistema de ejes cartesianos con su origen en el centro de masas, el tensor de inercia viene definido por:

$$I = \begin{bmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} \quad (63)$$

donde los elementos diagonales y no diagonales vienen dados por, (ver apéndice A):

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad (64)$$

$$I_{xy} = I_{yx} = \sum_i m_i x_i y_i$$

siendo I un tensor simétrico.

Diagonalizando este tensor obtenemos los momentos principales de inercia. El sistema de ejes correspondiente se llama sistema de ejes principales, siendo las componentes del tensor I_a , I_b e I_c . La rotación interna no afecta al tensor de inercia debido a la simetría cilíndrica del rotor {46}, {47}.

En estas condiciones, la energía cinética de rotación vendrá dada por:

$$T = \frac{1}{2}(I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2) + \frac{1}{2}I_\phi \dot{\phi}^2 + I_\phi \lambda_a \omega_a \dot{\phi} + I_\phi \lambda_b \omega_b \dot{\phi} + I_\phi \lambda_c \omega_c \dot{\phi} \quad (65)$$

I_ϕ es el momento de inercia del rotor, ω_a , ω_b y ω_c las componentes de la velocidad angular alrededor de los ejes principales, $\dot{\phi}$ la velocidad angular del rotor con respecto a la estructura, y λ_a , λ_b y λ_c los cosenos directores entre el eje de simetría del rotor y los ejes principales.

El primer término nos presenta la energía cinética de rotación externa de la molécula entera, el segundo término la energía cinética de rotación interna y los restantes el acoplamiento entre la rotación externa e interna.

Para obtener la función hamiltoniana, pondremos la expresión (65) en términos de momentos angulares. Estos se definen clásicamente por:

$$P_a = \frac{\partial T}{\partial \omega_a} = I_a \omega_a + \lambda_a I_\phi \dot{\phi} \quad (66)$$

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} = I_\phi \dot{\phi} + I_\phi \sum_a \lambda_a \omega_a \quad (67)$$

con lo que observamos que cualquier componente del momento angular de la molécula, P_a , contiene una cierta contribución de la rotación interna, y que igualmente p contiene contribuciones de la rotación externa.

Si restamos la energía cinética de rotación externa, calculada a partir de (66), a la expresión de la energía cinética total (65), se encuentra:

$$T - \frac{1}{2} \sum_a \frac{P_a^2}{I_a} = \frac{1}{2} \left[\sum_a I_a \omega_a^2 + I_\phi \dot{\phi}^2 + 2I_\phi \dot{\phi} \sum_a \lambda_a \omega_a - \sum_a \frac{(I_a \omega_a + \lambda_a I_\phi \dot{\phi})^2}{I_a} \right]$$

Simplificando esta expresión y sacando factor común $I_\phi \dot{\phi}^2$, se obtiene:

$$T - \frac{1}{2} \sum_a \frac{P_a^2}{I_a} = I_\phi \frac{\dot{\phi}^2}{2} \left(1 - I_\phi \sum_a \frac{\lambda_a^2}{I_a} \right) \quad (68)$$

Si hacemos a continuación:

$$I_r = \left(1 - I_\phi \sum_a \frac{\lambda_a^2}{I_a} \right) I_\phi \quad (69)$$

Se puede escribir

$$T - \frac{1}{2} \sum_a \frac{P_a^2}{I_a} = \frac{I_r}{2} \dot{\phi}^2 \quad (70)$$

donde I_r es el llamado momento de inercia reducido (para la rotación interna).

Se observa que dicho momento de inercia juega un papel análogo a la masa reducida cuando ambas partes de la molécula son simétricas (48). En este caso, el eje de rotación coincide con uno de los ejes principales y se tiene

$$I_r = \frac{I_\phi (I_a - I_\phi)}{I_a} = \frac{I_\phi I'_\phi}{I_\phi + I'_\phi}$$

Siendo I'_ϕ el momento de inercia de la estructura fija.

Conviene plantear la expresión de la energía cinética, en función de los momentos angulares de la estructura fija y momento angular relativo del rotor, para ello, definimos la magnitud

$$P' \equiv \sum_a \lambda_a \frac{I_\phi}{I_a} P_a \quad (71)$$

que restada de la expresión (67), nos proporciona dicho momento angular relativo

$$(p - P') = I_r \cdot \dot{\phi}$$

sustituyendo este momento angular relativo en la ecuación (70) se obtiene, despejando la energía cinética, una expresión en función de dichos momentos angulares:

$$T = \frac{1}{2} \left[\frac{p_a^2}{I_a} + \frac{1}{2} \frac{(p - p')^2}{I_r} \right] \quad (72)$$

Recurriremos a esta expresión, para estudiar la separabilidad de la rotación externa.

3. Expresión del hamiltoniano

Combinando esta ecuación con la expresión de la energía potencial (57), se obtiene la función hamiltoniana correspondiente a la rotación:

$$H = \frac{1}{2} \left[\frac{p_a^2}{I_a} + \frac{1}{2} \frac{(p - p')^2}{I_r} \right] + V(\phi)$$

Para pasar de la mecánica clásica a la mecánica cuántica basta transformar los momentos angulares y función potencial en los operadores adecuados, lo que expresaremos:

$$H = H_r + B(p - p')^2 + V(\phi) \quad (73)$$

donde H_r es el operador hamiltoniano de rotación para la molécula entera, considerada rígida, B es la constante de rotación reducida, definida por:

$$B = \frac{1}{2} \frac{h^2}{I_r} \quad (74)$$

y p el operador de momento angular de rotación interna, definido como:

$$p = -i \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \right)_{\alpha, \beta, \gamma} \quad (75)$$

suponiendo los otros grados de libertad constantes. Este último operador conmuta con cualquiera de los otros {49}. Finalmente P' es un operador que puede escribirse en términos de los operadores de momento angular P_a .

B. EL OPERADOR HAMILTONIANO DE ROTACION INTERNA

Como puede verse facilmente, el operador hamiltoniano (73) para la rotación externa e interna puede descomponerse en tres partes:

- 1º) Un término de rotación externa, $H_{RE} = H_r + B P'^2$
- 2º) Un término de rotación interna, $H_{RI} = B p^2 + V(\phi)$
- 3º) Un término de acoplamiento, $H_a = -2B p P'$

Si prescindimos del término de acoplamiento entre ambos tipos de rotaciones, la rotación externa e interna son independientes, por tanto, separables las funciones de onda. Se puede estudiar entonces la rotación interna independientemente.

Desarrollando el término de acoplamiento

$$H_a = \frac{-\hbar^2 \left(\sum \frac{\lambda_a}{I_a} p_a \right) \cdot p}{(1 - I_\phi \sum \frac{\lambda_a}{I_a})} \quad (76)$$

Se puede ver que dicho término será despreciable cuando $I_a \gg I_\phi$, es decir, cuando el momento del rotor es mucho más pequeño que los momentos principales de la molécula entera.

El hamiltoniano de rotación interna se escribe entonces:

$$H_{RI} = -B \frac{d^2}{d\phi^2} + V(\phi) \quad (77)$$

expresión que no depende ya más que de una variable, por ello hemos substituido en ella las derivadas parciales por diferenciales.

1. Ecuación del rotor impedido

La ecuación de onda correspondiente al rotor impedido se escribe inmediatamente a partir de (77):

$$\left[-\frac{d^2}{d\phi^2} + \frac{1}{B} V(\phi) \right] \psi_j = \frac{E_j}{B} \psi_j \quad (78)$$

Si se considera una función potencial de un sólo tér-

mino, la ecuación anterior puede escribirse, después de algunas transformaciones, de la forma siguiente:

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left[\frac{(2E - V)}{n^2 B} + \frac{V}{n^2 B} \cos 2x \right] \psi = 0 \quad (79)$$

que es la llamada ecuación de Mathieu. Dicha ecuación ha sido tabulada, para varios valores de las constantes $\frac{2E-V}{n^2 B}$ y $\frac{V}{n^2 B}$, {50}, {51}, {52}.

Si queremos hacer un primer estudio de la resolución de la ecuación (78), debemos considerar los dos casos extremos: aquél en que el potencial es muy pequeño, es decir, donde la barrera tiende a cero; y el caso en que la barrera es muy alta. El primer caso se puede considerar como rotación libre, entonces la ecuación anterior nos queda como:

$$\frac{d^2\psi(\phi)}{d\phi^2} + \frac{E}{B} \psi(\phi) = 0 \quad (80)$$

La función, solución de esta ecuación, es la del rotor libre:

$$\psi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im\phi} \quad (81)$$

Como se sabe, los autovalores vendrán dados por:

$$E = B m^2 \quad (81-a)$$

Donde m es un número cuántico que puede tomar los valores de $0, \pm 1, \pm 2 \dots$. La función (81) ha de ser periódica en una rotación completa. Los valores son doblemente degenerados excepto para el caso de $m = 0$.

Cuando la barrera es muy grande, la rotación es imposible, los movimientos se reducen a pequeñas oscilaciones, pudiendo desarrollar el coseno de la función potencial en serie:

$$\cos n\phi = 1 - \frac{n^2}{2} \phi^2 + \frac{2n^4}{8} \phi^4 + \dots$$

Teniendo en cuenta, que los movimientos son pequeños, se pueden despreciar los términos de orden superior en ϕ (expresados en radianes), quedando la ecuación (78) como:

$$\frac{d^2 \psi(\phi)}{d\phi^2} + \frac{1}{B} \left(E - \frac{1}{2} \frac{n^2}{2} \cdot V_n \phi^2 \right) \psi(\phi) = 0$$

Esta expresión es la ecuación del oscilador armónico, cuyos valores propios vienen dados por:

$$E = n(V_n B)^{1/2} \left(V + \frac{1}{2} \right)$$

donde n es un número que depende de la periodicidad de la barrera y V es un número cuántico que puede tomar los valores de $0, 1, 2 \dots$

2. Resolución de la ecuación del rotor impedido

Para resolver la ecuación (78) correspondiente a un movimiento de un rotor simétrico, se recurre al teorema variacional desarrollando la función propia de este hamiltoniano de rotación interna en términos de la solución de la ecuación del rotor libre:

$$\psi_j(\phi) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_{kj} e^{ik\phi} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_{kj} \psi_k \quad (82)$$

Se sabe que las soluciones de la ecuación (78) forman un conjunto completo de funciones ortogonales en el dominio del círculo.

El teorema de Ritz [53], nos permite determinar los coeficientes del desarrollo (82), derivando el valor medio de la energía con respecto a sus coeficientes e igualando la derivada a cero.

La expresión del valor medio de la energía de rotación interna del nivel más bajo, ϵ_0 , se puede poner como:

$$\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle = \epsilon_0 \langle \psi_j | \psi_j \rangle$$

derivando con respecto a uno de los coeficientes tenemos:

$$\left[c_{kj} [\langle \psi_k | H | \psi_j \rangle - \epsilon_0 \langle \psi_k | \psi_j \rangle] = \frac{\partial \epsilon_0}{\partial c_{kj}} \langle \psi_j | \psi_j \rangle \right]$$

para que la energía sea mínima con respecto a la variación de un coeficiente, la expresión anterior ha de ser nula

$$\left[c_{kj} [\langle \psi_k | H | \psi_j \rangle - \epsilon_0 \langle \psi_k | \psi_j \rangle] = 0 \right] \quad (83)$$

Si derivamos con respecto a todos los coeficientes del desarrollo (82) obtendremos un sistema lineal y homogéneo con el mismo número de ecuaciones que de incógnitas.

Ahora bien, para que este sistema sea compatible es necesario que el determinante de los coeficientes, es decir, los términos que tenemos dentro del corchete de la ecuación (83) sea nulo:

$$\begin{bmatrix} \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle - \epsilon & \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle & \dots\dots\dots \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ \langle \psi_n | H | \psi_1 \rangle & \dots\dots\dots & \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle - \epsilon \end{bmatrix} = 0 \quad (84)$$

donde se ha tenido en cuenta que las funciones de base son ortogonales.

Resolviendo la ecuación secular (84) se obtienen tantos valores de ϵ como el orden del determinante.

El teorema de Ritz, nos asegura que el valor más bajo de ϵ es una aproximación por exceso del nivel de energía más bajo. Por otra parte, el teorema de McDonald {54}, nos dice que las soluciones restantes serán unas aproximaciones por exceso de los niveles excitados.

Para cada valor de la energía de rotación interna, se puede calcular un conjunto de coeficientes a partir del sistema de ecuaciones (83).

3. Cálculo de los elementos de matriz

Para el cálculo de los elementos de matriz de la ecuación secular (84), conviene expresar el desarrollo (82) en forma de expansión de senos y cosenos:

$$\psi_j = \sum_{k=0}^{\infty} a_{kj} \cos k\phi + b_{kj} \sin k\phi \quad (85)$$

siendo

$$\psi_k = \cos k\phi \quad \psi_k^- = \sin k\phi$$

En estas condiciones, la expresión general de un elemento de matriz toma la forma:

$$\langle \psi_k | H | \psi_j \rangle = -\frac{B}{2} \langle \psi_k | \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} | \psi_j \rangle + \langle \psi_k | V(\phi) | \psi_j \rangle \quad (86)$$

Estos elementos de matriz se pueden descomponer en dos partes: la correspondiente al término de energía cinética y las del término de energía potencial.

1°) Energía cinética

Dichos productos escalares sólo serán diferentes de cero cuando $K = j$ ya que las ψ_j son funciones propias del operador de energía cinética y por tanto ortogonales:

$$\langle \psi_k | \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} | \psi_j \rangle = j^2 \langle \psi_k | \psi_j \rangle = j^2 \delta_{kj} \cdot N$$

Es decir sólo serán distintos de cero los elementos diagonales. En la ecuación anterior N es un factor relacionado con la constante de normalización.

2°) Energía potencial

Teniendo en cuenta la expresión (62) para el operador de energía potencial, los productos escalares correspondientes toman la forma:

$$\langle \psi_k | V(\phi) | \psi_j \rangle = \sum_i \frac{V_i}{2} \langle \psi_k | 1 - \cos i\phi | \psi_j \rangle$$

donde n es la periodicidad de la barrera. Recordando que los ψ_k son ortogonales, esta expresión se escribe:

$$\langle \psi_k V(\phi) \psi_j \rangle = \sum_i \frac{V_{ni}}{2} [N\delta_{kj} - \langle \psi_k \cos in\phi \psi_j \rangle] \quad (87)$$

a) Resolución de la integrales

La resolución de estos productos escalares nos conduce esencialmente a 3 tipos de integrales diferentes:

$$\langle \cos m \phi \quad \cos n \phi \quad \cos m' \phi \rangle$$

$$\langle \cos m \phi \quad \cos n \phi \quad \sin m' \phi \rangle$$

$$\langle \sin m \phi \quad \cos n \phi \quad \sin m' \phi \rangle$$

Donde m , m' y n pueden tomar cualquier valor de cero a infinito.

Para la resolución de estas tres integrales conviene distinguir varios casos {55}:

1°) $m = m' = n = 0$ Entonces tenemos evidentemente:

$$\langle \cos 0 \phi \quad \cos 0 \phi \quad \cos 0 \phi \rangle = 2\pi$$

$$\langle \cos 0 \phi \quad \cos 0 \phi \quad \sin 0 \phi \rangle = 0 \quad (88-a)$$

$$\langle \sin 0 \phi \quad \cos 0 \phi \quad \sin 0 \phi \rangle = 0$$

2°) Dos de los números m, n ó m' , son iguales a cero. En estas condiciones, como puede verse {40} estas integrales toman los valores:

$$\begin{aligned}
 \langle \cos 0 \phi \quad \cos 0 \phi \quad \cos m' \phi \rangle &= 0 \\
 \langle \cos 0 \phi \quad \cos 0 \phi \quad \sin m' \phi \rangle &= 0 \\
 \langle \sin 0 \phi \quad \cos 0 \phi \quad \sin m' \phi \rangle &= 0
 \end{aligned}
 \tag{88-b}$$

3°) Uno cualquiera de los números m , n ó m' es igual a cero, entonces encontramos:

$$\begin{aligned}
 \langle \cos m \phi \quad \cos 0 \phi \quad \cos m' \phi \rangle &= \delta_{m, m'} \Pi \\
 \langle \cos m \phi \quad \cos 0 \phi \quad \sin m' \phi \rangle &= 0 \\
 \langle \sin m \phi \quad \cos 0 \phi \quad \sin m' \phi \rangle &= \delta_{mm'} \Pi
 \end{aligned}
 \tag{88-c}$$

4°) Los tres números m , n y m' , son diferentes de cero. Se encuentran entonces, según {55}, los resultados siguientes:

i) La primera integral sólo será diferente de cero cuando $m + m' = n$ (o bien $m - m' = n$):

$$\langle \cos m \phi \quad \cos n \phi \quad \cos m' \phi \rangle = \delta_{\underline{m+m'}, n} \frac{\Pi}{2}
 \tag{88-d}$$

ii) La segunda integral, en cambio, tendrá siempre el valor:

$$\langle \cos m \phi \quad \cos n \phi \quad \sin m' \phi \rangle = 0
 \tag{88-e}$$

iii) Finalmente, la tercera integral puede tomar dos valores:

cuando:

$m + m' = n$, la integral vale:

$$\langle \sin m\phi \cos n\phi \sin m'\phi \rangle = \delta_{m+m',n} \left(-\frac{\pi}{2}\right) \quad (88-f)$$

o bien que $m - m' = n$. Entonces se tiene:

$$\langle \sin m\phi \cos n\phi \sin m'\phi \rangle = \delta_{m-m',n} \left(+\frac{\pi}{2}\right) \quad (88-g)$$

4. Factorización del determinante secular

Teniendo en cuenta las reglas de resolución de integrales entre funciones senos y cosenos, veremos que ciertos elementos de matriz se anulan. Esto, nos permitirá una factorización previa de la matriz correspondiente al determinante secular, en submatrices. Cada una de estas submatrices nos conduce a un tipo de soluciones diferentes, que clasificaremos, más adelante, según las representaciones del grupo al que pertenece el operador hamiltoniano.

Recordamos que el término de energía cinética así como los términos constantes del desarrollo correspondiente a la energía potencial, no contribuirán a los elementos no diagonales. Resulta que los elementos no diagonales sólo dependerán del producto escalar entre tres funciones trigonométricas:

$$\langle \psi_k | H | \psi_j \rangle = - \frac{1}{2} \sum_{in} V_{in} \langle \psi_k | \cos in | \psi_j \rangle$$

A la vista de esta expresión, se puede concluir ya que las funciones senos y cosenos no se mezclan, ya que tenemos en virtud de (88-c) y (88-e):

$$\langle \cos K\phi | H | \sin j\phi \rangle = 0$$

Clasificaremos las combinaciones de cosenos como soluciones pares, mientras que los senos como soluciones impares:

$$\begin{aligned} \psi^g &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k \cos k\phi \\ \psi^u &= \sum_{k=1}^{\infty} b_k \sin k\phi \end{aligned} \tag{89}$$

Se hace notar que el segundo sumatorio empieza en $k = 1$, ya que $\sin 0 = 0$.

Teniendo en cuenta las reglas (88-d,e,f,g), se puede ver que los elementos de matriz no diagonales serán diferentes de cero cada vez que $K \pm K' = in$, siendo in un múltiplo entero de la periodicidad de la barrera. En otras palabras, se combinarán entre sí sólo las funciones de base de (89) cu

los índices K y K' cumplan la regla: $K \pm K' = in$.

En estas condiciones, se pueden distinguir tantos tipos de soluciones como parejas de índices K y K' puedan formarse, dentro del rango de un semi-período, $\frac{n}{2}$:

$$\begin{array}{lll}
 K = In + 0 & K' = Jn - 0 & K \pm K' = (J \pm I)n \\
 K = In \pm 1 & K' = Jn \mp 1 & K \pm K' = (J \pm I)n \\
 \dots\dots\dots & & \\
 K = In \pm \sigma & K' = Jn \mp \sigma & K \pm K' = (J \pm I)n
 \end{array} \tag{90}$$

donde σ es un número entero positivo menor ó igual que $\frac{n}{2}$.

Las parejas de índices j y j' formadas, según el esquema anterior, con $\sigma' > \frac{n}{2}$, por ejemplo: $\sigma' = n - \sigma > \frac{n}{2}$, no conducen a un tipo de solución diferente, ya que, si bien se puede escribir:

$$j = In \pm (n - \sigma) \quad j' = Jn \mp (n - \sigma) \quad j \pm j' = (J \pm I)n$$

se comprueba fácilmente que j' puede combinarse también con $K = In - \sigma$ del esquema anterior.

A partir de esta definición, se pueden expresar las soluciones de la ecuación secular en función del índice σ :

$$\begin{aligned}\psi_{\sigma}^g &= \sum_I a_I^{+\sigma} \cos(I n \pm \sigma) \phi \\ \psi_{\sigma}^u &= \sum_I a_I^{+\sigma} \sin(I n \pm \sigma) \phi\end{aligned}\tag{91}$$

Este índice σ juega el papel de un auténtico número cuántico secundario de rotación, que permite clasificar las soluciones en distintos tipos que no interactúan.

Cuando la periodicidad de la barrera n es par, se puede factorizar la matriz secular en $2(\frac{n}{2} + 1) = n + 2$ submatrices. En cambio, cuando la periodicidad es impar en $2(\frac{n-1}{2} + 1) = n + 1$ submatrices. A continuación, vamos a clasificar las distintas soluciones desde el punto de vista de la teoría de grupos.

5. Clasificación de las soluciones

Las distintas soluciones pueden clasificarse cómodamente recurriendo a la teoría de grupos. Para ello, es suficiente seleccionar el grupo de simetría cuyos operadores conmutan con el hamiltoniano del sistema. En efecto, se sabe que las funciones propias de dichos operadores no interactúan cuando pertenecen a valores propios diferentes.

Las operaciones de simetría que dejan invariantes el hamiltoniano (78) correspondiente a un solo rotor son esencialmente de tres tipos:

1°) Operación identidad.

2°) Rotación de orden n para una barrera de orden n , así como las rotaciones cuyo orden es un divisor entero de n .

3°) Reflexión con respecto a un plano que contiene al eje de rotación. Dicha operación es equivalente a un cambio de signo de la variable ϕ , es decir, un cambio de sentido de giro.

Los grupos de simetría que reúnen estas operaciones son los grupos puntuales C_{nv} . Dichos grupos poseen siempre $(n + 2)$ o $(n + 1)$ representaciones irreducibles cuando n es un número par o impar respectivamente, lo que está de acuerdo con el número de tipos de soluciones encontradas.

a) Clasificación

A continuación vamos a examinar las soluciones teniendo en cuenta la existencia del número cuántico secundario de rotación σ .

1°) Cuando $\sigma = 0$, se puede escribir a partir de (91), dos soluciones, una par y otra impar:

$$\psi_0^g = \sum_{I=0} a_I^0 \cos I\phi \quad (92)$$

$$\psi_0^u = \sum_{I=1} b_I^0 \sin I\phi$$

Se comprueba facilmente que la primera función es in variante con respecto a todas las operaciones del grupo C_{nv} , pudiendo identificarse con la solución completamente simétri ca A_1 . La segunda función, por el contrario, cambia de signo cuando se le aplica una reflexión, siendo invariante con res pecto a las demás operaciones. Esta segunda función puede identificarse por tanto con la solución antisimétrica A_2 .

Es interesante subrayar aquí que la teoría de grupos predice dos soluciones no degeneradas A_1 y A_2 . El cálculo nos dá del mismo modo dos soluciones no degeneradas. En efecto, si bien los elementos de matriz entre senos o cosenos pudie- ran ser idénticos, hemos de recordar que el desarrollo en se nos cuenta con un término menos, ya que $\sin 0 = 0$.

2º) Cuando $\sigma \neq 0$, y $\sigma \neq \frac{n}{2}$, se encuentran dos solucio nes, par e impar:

$$\psi_{\sigma}^g = \sum_I a_I^{\pm\sigma} \cos(In \pm \sigma) \phi \quad (93)$$

$$\psi_{\sigma}^u = \sum_I b_I^{\pm\sigma} \sin(In \pm \sigma) \phi$$

donde los coeficientes a y b son iguales salvo en el signo.

Estas dos soluciones no son invariantes con respecto a las operaciones de rotación del grupo, siendo invariante la primera con respecto a la reflexión y no la segunda. Se clasifican de acuerdo con las representaciones irreducibles E , E' , etc.... Por otra parte, se comprueba que son efectivamente degeneradas, dado que ambos desarrollos cuentan con el mismo número de términos.

3°) Finalmente cuando $\sigma = \frac{n}{2}$ se encuentran dos soluciones que por su particularidad hemos querido considerar a parte:

$$\psi_{\sigma}^g = \sum_I a_I^{\sigma} \cos(In + \sigma) \phi \quad (94)$$

$$\psi_{\sigma}^u = \sum_I b_I^{\sigma} \sin(In + \sigma) \phi$$

En primer lugar, este tipo de solución sólo existe cuando la

barrera es de periodicidad par, ya que σ tiene que ser un número entero. Por otro lado, resulta indiferente sumar o restar $\frac{n}{2}$ para que $\sigma \pm \sigma$ sea un múltiplo de la periodicidad de la barrera. Por ello, hemos omitido una de las posibilidades en (94).

Ambas soluciones no son generalmente invariantes con respecto a las operaciones de rotación, sin embargo, son invariantes con respecto a una rotación de orden $\frac{n}{2}$. Como en los casos anteriores, la solución par es invariante con respecto a la reflexión, mientras que la impar no lo es.

Estas dos soluciones se clasifican de acuerdo con las representaciones B_1 y B_2 respectivamente, que sólo existen cuando n es un número par. La teoría de grupos predice, en este caso, dos soluciones no degeneradas. El cálculo conduce también a dos soluciones no degeneradas. En efecto, se encuentra que los elementos diagonales correspondientes a am los tipos de soluciones pueden ser diferentes.

Para comprobarlo, basta considerar el primer elemento diagonal de las submatrices de simetría B_1 y B_2 , cuya forma general es:

$$\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle = BK^2 N + \frac{1}{2} \sum_i V_{in} [N - \langle \psi_k | \cos in\phi | \psi_k \rangle] \quad (95)$$

Cuando $K = \frac{n}{2}$ e $i = 1$, se tiene para el producto escalar, en virtud del (88):

$$\frac{V_n}{2} \langle \psi_k | \cos n\phi | \psi_k \rangle = \frac{\pi}{2} \frac{V_n}{2} \quad (96)$$

$$\frac{V_n}{2} \langle \psi_{\bar{k}} | \cos n\phi | \psi_{\bar{k}} \rangle = - \frac{\pi}{2} \frac{V_n}{2}$$

según que se trató de funciones coseno o seno, comprobando que los elementos diagonales pueden ser efectivamente diferentes. Se concluye que las soluciones par e impar no son pues degeneradas ya que $V_n \neq 0$.

Señalamos aquí que las ecuaciones (96) dan lugar a un método experimental para determinar barreras de rotación {4}, cuando la barrera es pequeña y de periodicidad par. Dicho método consiste en medir la diferencia entre los dos primeros niveles de simetría B_1 y B_2 . Cuando la barrera es pequeña, es decir, cuando los elementos no diagonales son pequeños, la primera raíz de cada simetría viene dada aproximadamente por el elemento diagonal. La diferencia entre las

primeras raíces viene dada entonces muy aproximadamente por la diferencia de los elementos diagonales, o sea $\frac{V_n}{2}$.

6. Rotores asimétricos

En lo expuesto anteriormente, el momento de inercia no dependía del ángulo de rotación interna debido a la simetría del rotor. Cuando el rotor no posee simetría cilíndrica la posición del centro de masas de la molécula depende de la orientación del rotor, por lo tanto el momento de inercia depende del ángulo ϕ .

Para rotores asimétricos C.R. Quade y C.C. Lin {56} desarrollaron una teoría más general en la que se expresan los elementos del tensor de inercia en función de senos y cosenos del ángulo ϕ , con lo cual obtienen una constante de rotación interna dependiente del ángulo ϕ :

$$B = B_0 + B_1 \cos \phi + B_2 \sin^2 \phi + B_3 \sin^2 \phi \cos \phi + B_4 \sin^4 \phi + \dots \quad (97)$$

donde los B_n son funciones de los momentos de inercia. Para el caso de periodicidad dos y un eje binario en la estructura fija, los B_n tienen la forma {57}, {58}:

$$B_0 = \frac{I_{ozz} \cdot I_{oyy} - I_x^2}{2(I_{ozz} - I_\phi)(I_\phi I_{oyy} - I_x^2)}$$

$$B_2 = - \frac{I_x^2 (I_{ozz} - I_\phi) (I_{oyy} + I_\phi)}{2 \cdot I_{oxx} (I_\phi \cdot I_{oyy} - I_x^2)} \quad (98)$$

$$B_n = (-R)^n \cdot B_2$$

donde

$$R = \frac{(I_\phi^2 + I_x^2) (I_{ozz} - I_\phi)}{I_{oxx} (I_\phi \cdot I_{oyy} - I_x^2)}$$

Los momentos de inercia de las fórmulas anteriores son:

$$\begin{aligned} (I_{cm})_{xx} &= I_{oxx} - I_\phi \cdot \text{sen}^2 \phi \\ (I_{cm})_{yy} &= I_{oyy} + I_\phi \cdot \text{sen}^2 \phi \\ (I_{cm})_{zz} &= I_{ozz} \\ (I_{cm})_{xy} &= -I_\phi \cdot \text{sen} \phi \cdot \cos \phi \\ (I_{cm})_{xz} &= -I_x \cdot \text{sen} \phi \\ (I_{cm})_{yz} &= I_x \cdot \cos \phi \end{aligned} \quad (99)$$

En estas condiciones, el hamiltoniano de rotación interna toma la forma:

$$B_0 p^2 + B_2 \text{sen}^2 \phi \cdot p^2 + \dots + V(\phi) \quad (100)$$

En general se observa que los elementos del desarrollo (97) convergen muy rapidamente, y en el caso de las moléculas que

nos ocupa, como veremos, el término B_2 será ya muy pequeño.

Una vez calculados los B_n , la resolución de la ecuación del rotor asimétrico no ofrece dificultad, presentándose elementos de matriz entre cuatro funciones trigonométricas {59}.

7. Varios Rotores

Como se dijo anteriormente, cuando existen más de un rotor unido a la estructura fija, la función potencial se desarrolla en términos de los diferentes ángulos de rotación: $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$. Por ejemplo, en el caso de dos rotores iguales, dicha función potencial se escribe (61):

$$V(\phi_1, \phi_2) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} [a_{ij} \cos i n \phi_1 \cdot \cos j n \phi_2 + b_{ij} \sin i n \phi_1 \cdot \sin j n \phi_2] \quad (61)$$

La ecuación de Schroedinger correspondiente a esta doble rotación impedida se escribe entonces:

$$\left[\sum_i \frac{\hbar^2}{2I_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} + V(\phi_1, \phi_2) \right] \psi = E \psi \quad (101)$$

La resolución de dicha ecuación, sin embargo, no es posible, a causa de los términos de interacción y acoplamiento. Parece

necesario recurrir pues a unas aproximaciones para el potencial de manera que la ecuación tenga una sola dimensión. A continuación vamos a considerar dos casos extremos:

a) Superficie de energía potencial relativamente plana

Cuando la superficie de energía potencial es relativamente plana se puede recurrir a la aproximación del potencial medio, propuesta por nosotros en [60].

Para ilustrar dicha aproximación escribamos a continuación el operador hamiltoniano de (101) de la forma siguiente:

$$H(\phi_1\phi_2) = H(\phi_1) + H(\phi_2) + V'(\phi_1, \phi_2) \quad (102)$$

donde $V'(\phi_1, \phi_2)$ agrupa los términos de interacción y acoplamiento.

La energía media correspondiente a la ecuación (102) se escribe, entonces:

$$\langle \phi H(\phi_1\phi_2) \phi \rangle = \langle \phi H(\phi_1) \phi \rangle + \langle \phi H(\phi_2) \phi \rangle + \langle \phi V'(\phi_1, \phi_2) \phi \rangle$$

siendo ϕ las soluciones de (101).

La energía de un solo rotor será entonces:

$$E_1 = \langle \phi H(\phi_1) \phi \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi V'(\phi_1, \phi_2) \phi \rangle \quad (103)$$

Si se supone que las funciones ϕ pueden escribirse como un producto de dos funciones normalizadas, soluciones de una ecuación monodimensional (ya que las interacciones son pequeñas), la ecuación anterior se puede expresar como:

$$E_1 = \langle \phi_1 H(\phi_1) \phi_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_1 \phi_2 V'(\phi_1 \phi_2) \phi_1 \phi_2 \rangle \quad (104)$$

A partir de esta ecuación, se deduce la "función potencial media" correspondiente a un solo rotor:

$$\bar{V}(\phi_1) = V(\phi_1) + \frac{1}{2} \langle \phi_2 V'(\phi_1 \phi_2) \phi_2 \rangle \quad (105)$$

donde ϕ_2 es ahora la solución de una ecuación monodimensional. Para llevar a cabo el producto escalar de (105) hay que tener en cuenta en principio todas las soluciones ϕ_2 , es decir, cualquier estado de rotación interna.

Estas soluciones podrían calcularse de forma iterativa. Sin embargo, teniendo en cuenta que la superficie de energía potencial es relativamente plana, es suficiente utilizar para ϕ_2 las soluciones del rotor libre.

Este procedimiento conduce, en principio, a tantas

funciones potenciales como ϕ_2 . No obstante, cuando se utilizan para ϕ_2 las soluciones del rotor libre, se encuentra generalmente una sola función potencial media para cualquier ϕ_2 .

Teniendo en cuenta que el término constante de (61), debe repartirse por igual entre las funciones potenciales medias de ambos rotores, se obtiene después de integrar la expresión general para el potencial medio:

$$\bar{V}(\phi_1) = \frac{1}{2} a_{00} + \sum_{i=1} a_{i0} \cos i\phi \quad (106)$$

para cualquier ϕ_2 . Sin embargo, cuando la barrera, correspondiente a un solo rotor, es de orden par, se obtiene una función potencial para el estado $\frac{n}{2}$ de simetría par:

$$\bar{V}(\phi_1) = \frac{1}{2} a_{00} + \sum_{i=1} a_{i0} \cos i\phi_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=0} a_{i\frac{n}{2}} \cos i\phi_1$$

y para el estado $\frac{n}{2}$ de simetría impar:

$$\bar{V}(\phi_1) = \frac{1}{2} a_{00} + \sum_{i=1} a_{i0} \cos i\phi_1 + \frac{1}{2} \sum_{i=0} a_{i\frac{n}{2}} \cos i\phi_1$$

Introduciendo estos potenciales medios en la ecuación (101), se encuentra que dicha ecuación se separa en dos ecuaciones monodimensionales, cuya resolución se lleva a cabo por los

métodos descritos en los párrafos anteriores.

b) Superficies de energía potencial de relieve acusado

Cuando las interacciones son importantes no se puede recurrir a la aproximación anterior. Es preferible considerar varios tipos de acoplamientos entre los dos movimientos, correspondientes a caminos preferidos o valles en la superficie de energía potencial. A cada camino, le corresponderá una expresión para la energía potencial expresada en función de una de las variables.

c) MAGNITUDES QUIMICO-FISICAS RELACIONADAS CON LA BARRERA DE ROTACION

Existen varias magnitudes Químico-Físicas relacionadas con la Barrera de rotación. Nosotros sólo consideraremos las siguientes:

1) Energía y Entropía de rotación interna

La resolución de la ecuación de Schroedinger para la rotación interna (78) ó (101) nos proporciona las energías correspondientes a los distintos estados en los cuales se puede encontrar uno o varios rotores. Ahora bien, esta ecuación se

refiere a una sola molécula y las magnitudes que se miden en un experimento se realizan sobre un conjunto extraordinariamente grande de moléculas. Habitualmente los valores de las energías de rotación interna se encuentran lo suficientemente próximos para que existan a temperatura del laboratorio moléculas en varios estados de rotación.

La proporción de moléculas en un estado definido de rotación i viene dada, como se sabe, por la ley de distribución de Boltzmann:

$$C_i = \frac{\exp(-\epsilon_i/KT)}{\sum_j \exp(-\epsilon_j/KT)} \quad (107)$$

Siendo ϵ_j las soluciones de la ecuación de Schroedinger, y K la constante de Boltzmann.

La energía interna de rotación se calcula fácilmente a partir de (107) sumando sobre todos los estados posibles:

$$E_{ri} = \frac{\sum_i \epsilon_i \exp(-\epsilon_i/KT)}{\sum_i \exp(-\epsilon_i/KT)} \quad (108)$$

a) Entropía

Teniendo en cuenta la relación existente para derivar un logaritmo neperiano, la expresión (108) se puede escribir

de la forma siguiente:

$$E_{ri} = KT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \left\{ \sum_i \exp(-\epsilon_i/KT) \right\} \right)_v$$

Por otra parte, recordando la expresión del calor específico a volumen constante:

$$C_v = \left(\frac{\partial E_{ri}}{\partial T} \right)_v$$

la entropía se puede poner como:

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT = \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left[KT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \left\{ \sum_i \exp(-\epsilon_i/KT) \right\} \right)_v \right] dT$$

Integrando por partes, se encuentra:

$$S - S_0 = \frac{E_{ri}}{T} + K \ln \left\{ \sum_i \exp(-\epsilon_i/KT) \right\} - S_0$$

ecuación que volveremos a escribir de la forma siguiente:

$$S = \frac{E_{ri}}{T} + K \ln Z$$

Esta expresión nos proporciona la entropía en términos de la energía interna de rotación y la función de partición Z .

b) Función de partición aproximada

Según la deducción anterior la función de partición

de rotación interna se escribe:

$$Z = \sum_i \exp(-\epsilon_i/KT)$$

Cuando hay más de un rotor, se expresa E_{ri} como suma de la energía debida a cada uno de los rotos es.

$$Z = \sum_i \exp(-N\epsilon_i/KT) = f^N$$

siendo N el número de rotores. Tenemos que señalar aquí que, en el cálculo de ϵ_i , se han tratado los rotores como objetos distinguibles.

La función f es conocida como la función de partición por rotor. Esta sólo tiene sentido en el cuadro de la aproximación del rotor no acoplado.

Teniendo en cuenta que existen durante una rotación de 360° , n configuraciones indistinguibles, siendo n la periodicidad de la barrera, se encuentra que la función de partición por rotor debe dividirse por n, {61}:

$$f = \frac{\sum_i \exp(-\epsilon_i/KT)}{n} \quad (111)$$

En el caso del rotor libre, se puede deducir una fórmula más cómoda, integrando sobre todos los niveles. Pitzer

da la siguiente expresión {62}:

$$f = \frac{2,7935(10^{38} \text{ Ir} \cdot T)^{1/2}}{n^*} \quad (112)$$

que puede utilizarse en el caso de un rotor "cuasi" libre, donde Ir viene expresado en $\text{gr} \cdot \text{cm}^2$

En el caso de un rotor impedido la función de partición ha sido tabulada en función de V_0/KT y f (para rotor libre), {48}.

2. Espectros de Rotación Interna

Las transiciones permitidas entre los distintos estados de rotación dan lugar al espectro de rotación interna, que puede medirse en principio experimentalmente.

Cuando la barrera es alta las transiciones dan lugar a unas bandas (de torsión) en el infrarrojo. En cambio, cuando la barrera es baja, las transiciones deben medirse con ayuda de las técnicas de microondas.

a) Cálculo de las Intensidades

Como se sabe, la intensidad de una transición inducida viene dada por la expresión {59}, {115}:

* n = número de simetría σ .

$$I_{K \rightarrow i} = 1,085 \cdot 10^{-5} (\epsilon_k - \epsilon_i) \langle \phi_i | M_{op} | \phi_k \rangle^2 [C_k - C_i] \quad (113)$$

donde M_{op} es el operador de momento dipolar eléctrico, C_k y C_i las proporciones de moléculas en los estados K e i respectivamente dados por (107).

Si pudiésemos resolver el producto escalar, podríamos calcular en principio las intensidades teóricas de transición. Para ello, hace falta expresar el operador M_{op} , es decir, la variación del momento dipolar en función de la coordenada de rotación.

A continuación vamos a analizar dicha variación desglosando el momento dipolar en sus componentes:

$$M_{op} = M_z + M_x + M_y$$

Es conveniente considerar dos casos:

1º) Barrera de periodicidad par.

En este caso, la componente M_z puede aproximarse por los dos primeros términos de un desarrollo en serie de Fourier en función de la variable $\cos n\phi$:

$$M_z(\cos n\phi) = M_z(0) + M_z(1) \cos n\phi \quad (114)$$

En efecto, es fácil comprobar que la variación de la componente z (a lo largo del eje de rotación) tiene la periodicidad de la barrera. En cambio, se verifica que la variación de las componentes M_x y M_y tienen periodicidad $\frac{n}{2}$, con lo cual se tiene:

$$M_x(\cos \frac{n}{2} \phi) = M_x(0) + M_x(1) \cos \frac{n}{2} \phi \quad (115)$$

$$M_y(\sin \frac{n}{2} \phi) = M_y(0) + M_y(1) \sin \frac{n}{2} \phi$$

Por otra parte, se comprueba también que las componentes M_x y M_y cambian de signo en un giro de $\frac{2\pi}{n}$, lo que implica que los términos constantes $M_x(0)$ y $M_y(0)$ sean iguales a cero.

2°) Barrera de periodicidad impar

En este segundo caso, las componentes M_z y M_x , y M_y se desarrollan en función de las variables $\cos n\phi$ y $\sin n\phi$ respectivamente.

b) Reglas de Selección

Para que la transición esté permitida hace falta que el producto escalar de la expresión (113) sea diferente de cero.

Para ello, basta que el producto directo, de las representaciones irreducibles a las cuales pertenecen ϕ_i y ϕ_k ,

contenga las representaciones a las cuales pertenecen las componentes del operador M_{op} .

Conviene distinguir dos casos:

1°) Barreras de periodicidad par

Teniendo en cuenta las fórmulas (114) y (115) se verifica fácilmente que la componente M_z pertenece siempre a la representación más simétrica del grupo C_{nv} , mientras que las componentes M_x y M_y pertenecen a las B_1 y B_2 respectivamente.

Por tanto, se puede concluir que estarán permitidas:

i) transiciones entre niveles de una misma simetría, por ejemplo:

$$A_1 \longrightarrow A_1$$

ya que el producto directo de cualquier representación irreducible por si mismo contiene siempre la más simétrica, a la que pertenece el operador M_z

ii) transiciones entre niveles de simetrías cuyo producto directo contenga cualquiera de las representaciones B_1 ó B_2 , dependiendo del grupo considerado.

Por ejemplo, en el caso del grupo C_{6v} se comprueba fácilmente que los productos directos

$$A_1 \times B_1 = B_1$$

$$A_1 \times B_2 = B_2$$

$$E_1 \times E_2 = B_1 + B_2 + E_1$$

contienen las representaciones B_1 ó B_2 , con lo cual las transiciones correspondientes están permitidas.

2°) Barreras de periodicidad impar

En este caso, se comprueba igualmente que las componentes M_z y M_x pertenecen a la representación más simétrica de los grupos C_{nv} mientras que la M_y pertenece a la A_2 .

Por tanto, estarán permitidas:

- i) Transiciones entre niveles de una misma simetría por las mismas razones que en el caso anterior.
- ii) Transiciones entre niveles de simetría cuyo producto directo contenga la representación A_2 , dependiendo del grupo considerado. Por ejemplo, en el caso del grupo C_{3v} . Se comprueba fácilmente que los productos directos:

$$A_1 \times A_2 = A_2$$

$$E \times E = A_1 + A_2 + E$$

contienen la representación A_2 , con lo cual las transiciones correspondientes están permitidas.

c) Evaluación de las Intensidades

En la evaluación de las intensidades van a intervenir esencialmente dos factores: la variación del momento dipolar con la transición, es decir, el producto escalar (113), y la diferencia entre las poblaciones de los niveles del estado inicial y final.

1º) Poblaciones

Si la barrera de rotación es pequeña, es de esperar que entre los niveles más bajos existan pequeñas diferencias de población. Por tanto, la intensidad correspondiente a una transición entre estos niveles es muy pequeña.

2º) Variación del momento dipolar

La variación del momento dipolar con la transición viene directamente relacionada con la variación de dicho momento con la rotación a través de las relaciones (114) y (115).

En general, se observa que la variación de la componente M_z del momento dipolar con la rotación es pequeña, especialmente con los rotores simétricos. Ahora bien, en los sistemas con barrera de periodicidad par, la intensidad de las transiciones, entre niveles de una misma simetría, depen

de del cuadrado de dicha variación. Se puede esperar entonces que dichas transiciones estén prácticamente prohibidas.

Con los sistemas de barrera de periodicidad impar no se da este hecho, ya que la componente M_x se transforma también según la representación más simétrica. En este caso, serán más fácilmente observables las transiciones entre estados de una misma simetría.

D) FACTORES DE DETERMINANTES DE LA BARRERA

Con objeto de introducirnos en el estudio del origen de la barrera hemos seleccionado una serie de magnitudes dependientes de las distintas configuraciones nucleares.

Dentro del método que se utiliza para el estudio de la rotación interna, se determina la densidad electrónica, los índices de Wiberg, la energía de resonancia, así como se desglosa la energía total en sus componentes monoelectrónicas, de repulsión electrónica y nuclear. Del mismo modo la energía total se separa en contribuciones monocéntricas y bicéntricas.

1. Clasificación de la barrera

Para clasificar la barrera conviene desglosar la energía total en las componentes de la energía cinética, energía

de atracción de los núcleos y electrones, energía de repulsión electrónica y energía de repulsión nuclear:

$$E_T = T + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (116)$$

Con estas componentes se forman dos grupos, uno de tipo atractivo y otro de tipo repulsivo {63}, {64}. Por las características particulares del método CNDO/2, descritas en el capítulo I, la energía cinética y de atracción de núcleos y electrones no puede separarse. Debido a esta circunstancia se ha tomado para clasificar la barrera, $(T + V_{ne})$ como grupo de tipo atractivo, y $(V_{ee} + V_{nn})$ como grupo de tipo repulsivo. Estas magnitudes se expresan en función del ángulo de rotación interna.

Denominaremos como barreras de tipo atractivo, aquellas donde la energía $(T + V_{ne})$ varia de la misma forma que la barrera. En cambio las barreras de tipo repulsivo serán aquellas donde las energías de repulsión varían de la misma forma que la energía total {65}.

Hay que tener en cuenta, debido a las aproximaciones de capa de valencia, que las repulsiones nucleares calculadas son las del "core", es decir, las del núcleo más los electrones internos.

2) Separación de la energía en términos atómicos y biatómicos

Otra forma de analizar el origen de la barrera es expresar la energía en términos atómicos y biatómicos en función del ángulo de rotación.

La expresión que permite esta descomposición, dentro del esquema CNDO/2, viene dado en el capítulo I, fórmulas (52) y (53). Esta descomposición, sin embargo, está sujeta a cierta crítica, debido a la deslocalización de los orbitales. Por ello, es más conveniente descomponer en grupos atómicos, {66}, {67}, {68}.

En este trabajo se han hecho unas representaciones de la energía en grupos atómicos, caracterizados por una propiedad común, en función del ángulo de rotación, y se comparan las variaciones de las energías de los grupos con la energía total.

Las contribuciones biatómicas suelen agruparse en contribuciones entre átomos enlazados y no enlazados, {69}, {70}, {71}.

Aunque sólo puede darse un valor cualitativo a la descomposición en términos atómicos y biatómicos, Fischer y Kollmar observan: 1º) que enlaces semejantes en moléculas diferen

tes presentan términos biatómicos parecidos, 2°) que para un enlace más fuerte le corresponde un mayor término biatómico (en valor absoluto) 3°) que los términos biatómicos existentes entre átomos no enlazados son, si bien pequeños, importantes a la hora de calcular la energía de los varios conformeros.

a) Energía de Resonancia

En el apartado anterior, hemos examinado las propiedades de los términos de energía interatómica E_{AB} . En el capítulo I, vimos la expresión correspondiente (53). En ésta, se puede distinguir E_{AB}^R como el término de energía de resonancia entre los centros A y B:

$$E_{AB}^R = 2 \sum_p^A \sum_q^B P_{pq} \beta_{AB}^0 \cdot S_{pq} \quad (117)$$

La energía de resonancia es la característica más importante del enlace químico, y la parte P_{pq} , S_{pq} son los componentes de la población de recubrimiento {72}. El término E_{AB}^R está pues relacionado con E_{AB} como una medida de la fortaleza del enlace. Este término posee las mismas propiedades que el término E_{AB} enunciadas anteriormente.

b) Densidad Electrónica

El origen de la barrera de rotación puede estudiarse también a la luz de la distribución electrónica de la molécula en estudio. Para ello, se va a considerar la variación de la densidad electrónica (por átomo) en función del ángulo de rotación interna.

Como se sabe, dicha densidad se escribe:

$$P_{AA} = \sum_p^A P_{pp} \quad (118)$$

donde P_{pp} son los elementos diagonales de la matriz densidad (de orden cero) de carga y orden de enlace, centrados sobre el átomo A.

c) Indices de Wiberg

Para hacer un estudio completo a partir de la matriz densidad se debería considerar también los elementos no diagonales de dicha matriz. Dadas las características del método CNDO/2, es muy difícil el cálculo del orden de enlace, tal como se entiende en las aproximaciones pi-electrónicas.

Para suplir esta dificultad, Wiberg propone tomar la suma de los cuadrados de los elementos no diagonales; {73}:

$$W_{AB} = \sum_p^A \sum_q^B p_{pq}^2 \quad (119)$$

Dado que los elementos no diagonales de la matriz densidad están relacionados con los órdenes de enlace por una cierta rotación, se comprende que los índices de Wiberg dan una me dida de la fuerza de enlace.

CAPITULO III

GEOMETRIA MOLECULAR Y METODOS EMPLEADOS

En la realización de este trabajo, se han tomado de la bibliografía las distancias y ángulos de enlace de las moléculas objeto de estudio. En ningún caso, se ha optimizado la geometría, realizándose los cálculos dentro del esquema del rotor rígido [74].

Las moléculas estudiadas tienen la característica común de ser rotores unidos a una estructura fija de un grupo fenilo, fenileno o pirídilo, con objeto de hacer un estudio comparativo de la rotación interna en estos tipos de moléculas.

Los métodos empleados para este estudio han sido:

1) el programa de cálculo CNDO/2, de Pople, Santy y Segal, modificado por nosotros para poder extraer una información más amplia, 2) un programa escrito para el cálculo de funciones potenciales, 3) un programa para el cálculo del tensor de inercia y momento de inercia reducido, y 4) un programa que calcula los niveles, entropía y energía interna de rotación.

A) GEOMETRIA DE LAS MOLECULAS

1. Tolueno

Se sitúa la molécula en un sistema de ejes coordena
dos tal como el presentado en la figura 1a. Se estudia la ro
tación del grupo metilo alrededor del enlace C1-C12, según
la numeración adoptada en dicha figura.

Se ha adoptado la geometría standard, {75}, y se
han calculado las coordenadas cartesianas en Angstroms. Para
su determinación se ha utilizado una calculadora programado-
ra Hewlett-Packard Mod. 9820A.

Se ha elegido como origen de la coordenada de rota-
ción interna ϕ , la conformación donde un H del grupo metilo
se encuentra en el plano del benceno. En la Tabla I, se dan
las coordenadas cartesianas, en un sistema de ejes tal como
el de la figura 1-a, para un ángulo ϕ , de cero grados. Un
gráfico de las dos conformaciones extremas se puede ver en
la figura 1-b, en la que se ha esquematizado el grupo metilo
y el plano del fenilo. En un giro de 60° se obtiene una con-
figuración indistinguible de la primera. Por tanto la barre-
ra es de periodicidad seis, es decir, se repite seis veces
en un giro de 360° .

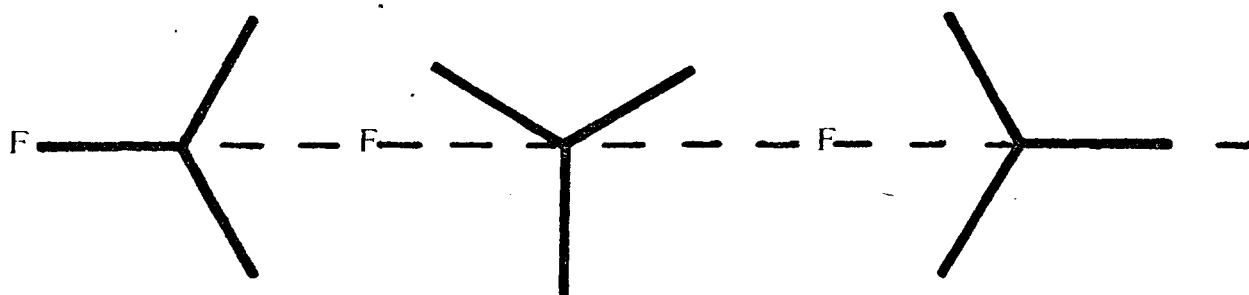
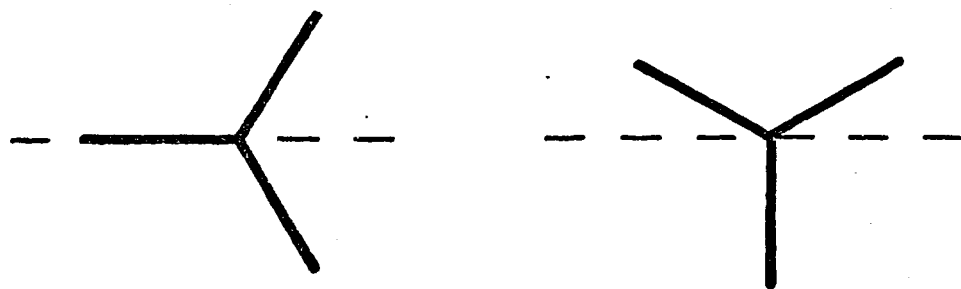
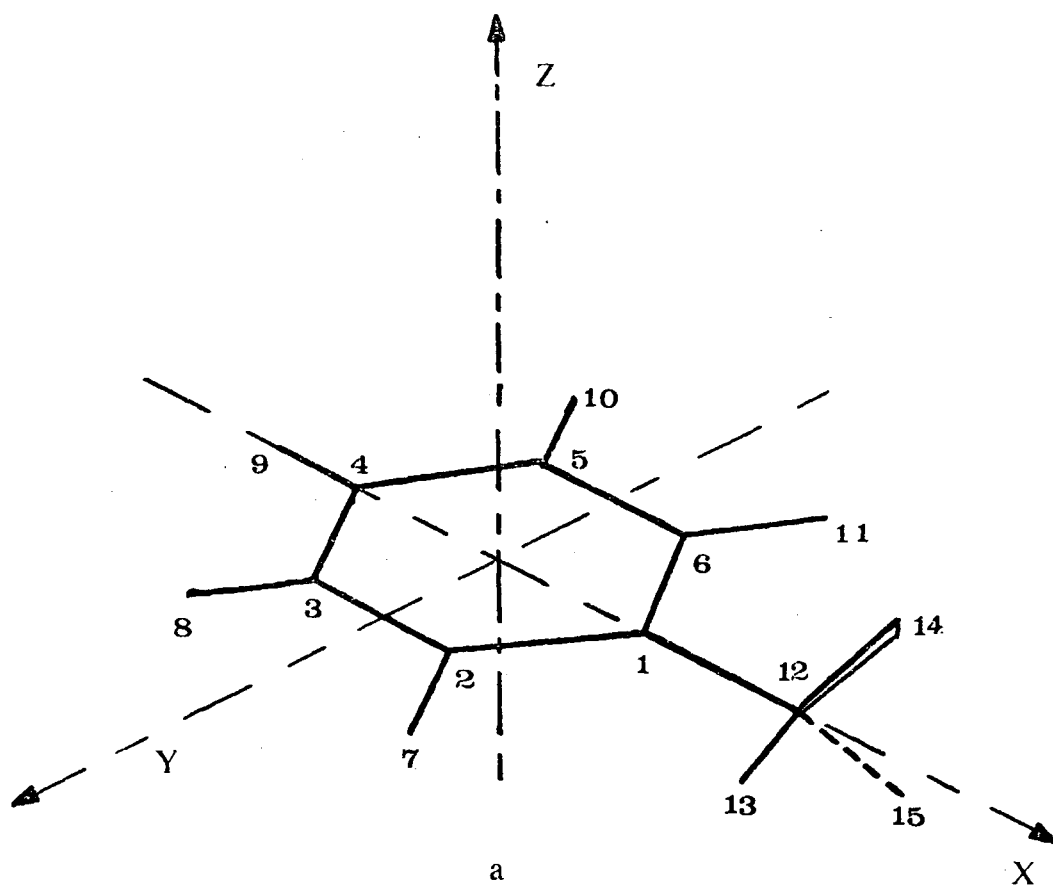


Figura 1

2. Derivados halogenados del tolueno

Para los fluoroderivados se ha adoptado la misma geometría que la del tolueno, excepto el enlace C-F, en el que se ha tomado el valor de $1,35 \text{ \AA}$, {76}.

En los casos de los orto y meta fluortoluenos se observa una barrera de periodicidad tres, esto se debe a la asimetría que introduce el átomo de fluor en el grupo fenileno. En la figura 1-c observamos tres de las configuraciones nucleares para la rotación del grupo metilo en esta molécula. La primera y la tercera son las configuraciones extremas y la segunda una intermedia. En el para fluortolueno la barrera es de periodicidad seis, debido a que el átomo de fluor no introduce ninguna asimetría en la molécula con respecto al giro del grupo metilo.

Los orto, meta y para clorotolueno, tienen las mismas características que los fluoro derivados. En este caso para la distancia C-Cl se ha tomado $1,74 \text{ \AA}$ {77}.

3. Picolinas

En las picolinas se sitúa la molécula en un sistema de ejes coordenados idéntico al elegido en los casos anteriores.

La geometría correspondiente ha sido, para el grupo piridilo, un exágono regular de lado $1,39 \text{ \AA}$ {78}, eligiendo esta geometría dentro de los errores dados en la cita bibliográfica, siendo la longitud de los enlaces C-H de $1,079 \text{ \AA}$. Para el grupo metilo, se utiliza la misma geometría que en los casos anteriores. Las coordenadas de la molécula de gamma picolina se dan en la Tabla II para la conformación de mínimo de energía.

La alfa y beta picolina presentan unas barreras de periodicidad 3 y la gamma picolina de periodicidad 6, siendo dicha barrera muy parecida a la del tolueno.

4. Fenil Silano

El fenil silano es una molécula de características muy semejantes a la del tolueno. Para su geometría se ha adoptado las distancias y ángulos de enlace standard {79}, {80}.

Las coordenadas del grupo fenilo son las mismas que las del tolueno. Las coordenadas del grupo SiH_3 (para un ángulo de torsión de cero grados) se dan en la Tabla III. Se utiliza la misma numeración que en el caso del tolueno. La barrera de rotación es de periodicidad seis.

5. Fenol y tiofenol

Se adopta para estas moléculas la misma geometría del grupo fenilo que se ha usado con los casos anteriores. En el caso del fenol se utiliza para los enlaces $C-O = 1,37 \text{ \AA}$ y $O-H = 0,985 \text{ \AA}$, siendo el ángulo $\angle COH = 111,87^\circ$ {81}.

Para el caso del tiofenol las distancias y ángulos de enlace han sido para el $C-S = 1,818 \text{ \AA}$, para el $S-H$ de $1,329 \text{ \AA}$ y el ángulo de $\angle CSH$ de $100^\circ 16'$ {82}.

Estas barreras son de periodicidad 2 y más simples que las anteriores por estar el rotor compuesto de un sólo átomo de Hidrógeno. Dicho rotor es sin embargo asimétrico debiendo ser tratado como tal. En este trabajo se considera dicho rotor como simétrico debido a que el desarrollo de la constante B de rotación converge muy rápidamente.

6. Xilenos

En este tipo de moléculas, nos encontramos con dos rotores unidos a la estructura fija. Para el cálculo de las coordenadas se han utilizado los ángulos y longitudes de enlace del tolueno. En este caso, no existe barrera de rotación en el sentido más estricto de la palabra, y hay que determinar una superficie de energía potencial. Para ello, se

han variado las coordenadas de rotación ϕ_1 y ϕ_2 , de 30 en 30 grados, desde -60 a $+60^\circ$, tomando como sentido positivo de giro el de las agujas del reloj.

En la Tabla IV se dan las coordenadas de los grupos metilos para tres posiciones extremas.

7. Oxido de difenilo

Este sistema molecular se ha situado en unos ejes coordenados tales como los descritos en la figura 1-a. Se ha tomado como eje x, el eje de rotación de un grupo fenilo alrededor del enlace C-O.

En la figura 2 se puede ver la numeración adoptada para esta molécula.

Se ha tomado como geometría la del derivado di bromo

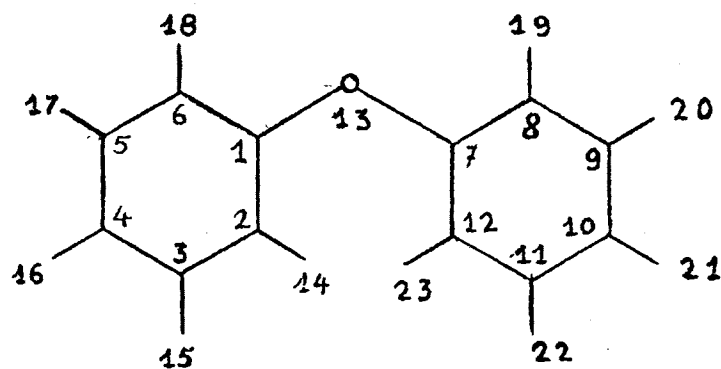


Figura 2

do en las posiciones 16 y 21 de la figura 2, {83}. El ángulo \widehat{COC} es de 123 grados y la distancia C-O de 1,28 Å. Para los grupos fenilo se ha tomado los ángulos y distancias de enlace iguales a los casos anteriores. Se adopta como sentido positivo de giro el indicado en la figura 2.

Por las características de estos rotores se encuentran interacciones muy elevadas, como en el caso de los xilenos, la función de energía potencial es bidimensional.

En la tabla V se presentan las coordenadas para la conformación más inestable ($0^\circ, 0^\circ$) y en la tabla VI las coordenadas para la conformación más estable ($45^\circ, 22,5^\circ$).

8. Sulfuro de difenilo

Este sistema es muy semejante al anterior. Se han tomado las distancias y ángulos de enlace de las calculadas a partir del polisulfuro de fenileno, {84}, encontrando para el ángulo $\widehat{CSC} = 110$ grados y para la distancia C-S = 1,731 Å. La geometría de los grupos fenilo es la misma que en los casos anteriores.

Como en el caso del óxido de difenilo, la función de energía potencial se determina para dos coordenadas de ro

tación interna en intervalos de $22^{\circ} 30'$ desde $+90$ a -90 grados.

En las Tablas VII y VIII se dan las coordenadas del segundo grupo fenilo para las conformaciones extremas: máximo y mínimo de energía potencial respectivamente.

TABLA I

Atomo n°	X	Y	Z
C1	1,40	0,0	0,0
C2	+0,7	+1,212442	0,0
C3	-0,7	+1,212442	0,0
C4	-1,40	0,0	0,0
C5	-0,7	-1,212442	0,0
C6	+0,7	-1,212442	0,0
H7	+1,2395	+2,1468883	0,0
H8	-1,2395	+2,1468883	0,0
H9	-2,479	0,0	0,0
H10	-1,2395	-2,1468883	0,0
H11	+1,2395	-2,1468883	0,0
C12	+2,91	0,0	0,0
H13	+3,27384947	+1,0274792	0,0
H14	+3,27384947	-0,5137396	+0,8898231
H15	+3,27384947	0,5137396	-0,8898231

Coordenadas cartesianas en Å, de la molécula de tolueno en la conformación de $\phi = 0^\circ$.

TABLA II

Atomo n°	X	Y	Z
C1	+1,39	0,0	0,0
C2	+0,695	+1,2037753	0,0
C3	-0,695	+1,2037753	0,0
N4	-1,39	0,0	0,0
C5	-0,695	-1,2037753	0,0
C6	+0,695	-1,2037753	0,0
H7	+1,2345	+2,1382167	0,0
H8	-1,2345	+2,1382167	0,0
H9	-1,2345	-2,1382167	0,0
H10	+1,2345	-2,1382167	0,0
C11	+2,90	0,0	0,0
H12	+3,26384947	+1,0274792	0,0
H13	+3,26384947	-0,5137396	+0,8898231
H14	+3,26384947	-0,5137396	-0,8898231

Coordenadas cartesianas en Å de la molécula de gamma picolina para la conformación de $\phi = 0^\circ$

TABLA III

Atomo n°	X	Y	Z
Si12	+3,243	0,0	0,0
H 13	+3,7360327	+1,3922814	0,0
H 14	+3,7360327	-0,6961407	+1,2057511
H 15	+3,7360327	-0,6961407	-1,2057511

Coordenadas cartesianas en Å, del grupo SiH₃ en la molécula
fenil silano, para el rotámero de $\phi = 0^\circ$

TABLA IV

Atomo n°	X	Y	Z
C15	1,455	2,5201339	0,0
H16	0,7471016	3,3489764	0,0
H17	2,0818363	2,578367	+0,8898231
H18	2,0818363	2,578367	-0,8898231
C15	1,455	2,5201339	0,0
H16	2,5267478	2,3214972	0,0
H17	1,1920131	3,0921066	+0,8898231
H18	1,1920131	3,0921066	-0,8898231
C15	1,455	2,5201339	0,0
H16	1,6369247	2,8352368	-1,0274792
H17	2,4075341	2,3903252	+0,5137396
H18	0,8663153	3,2801484	+0,5137396

Coordenadas cartesianas en Å, para el segundo grupo metilo en el orto xileno, en las dos posiciones eclípsadas y alternada.

TABLA V

Atomo n°	X	Y	Z
C1	1,40	0,0	0,0
C2	0,7	+1,212442	0,0
C3	-0,7	+1,212442	0,0
C4	-1,40	0,0	0,0
C5	-0,7	-1,212442	0,0
C6	+0,7	-1,212442	0,0
C7	3,3771379	-1,0734983	0,0
C8	4,7752193	-1,0002279	0,0
C9	5,5377139	-2,1743666	0,0
C10	4,9021272	-3,4217759	0,0
C11	3,5040458	-3,4950461	0,0
C12	2,7415512	-2,3209074	0,0
O13	2,68	0,0	0,0
H14	1,2395	2,1468883	0,0
H15	-1,2395	2,1468883	0,0
H16	-2,479	0,0	0,0
H17	-1,2395	-2,1468883	0,0
H18	+1,2395	-2,1468883	0,0
H19	1,6640299	-2,3773778	0,0
H20	3,0141900	-4,4564421	0,0
H21	5,4897927	-4,3267014	0,0
H22	6,4991099	-1,6845108	0,0
H23	5,2650750	-0,0388318	0,0

Coordenadas del óxido de difenilo en la conformación más inestable (0°,0°).

TABLA VI

Atomo n°	X	Y	Z
C1	1,40	0,0	0,0
C2	+0,7	+0,857326	-0,857326
C3	-0,7	+0,857326	-0,857326
C4	-1,40	0,0	0,0
C5	-0,7	-0,857326	+0,857326
C6	+0,7	-0,857326	+0,857326
O7	2,68	0,0	0,0
C8	3,3771379	-1,0734983	0,0
C9	+2,818948	-2,2706453	-0,4639814
C10	3,5814427	-3,4447841	-0,4639814
C11	4,9021272	-3,4217759	0,0
C12	5,4603170	-2,2246288	+0,4639814
C13	4,6978223	-1,0504900	+0,4639814
H14	1,2395	+1,5180793	-1,5180793
H15	-1,2395	+1,5180793	-1,5180793
H16	-2,479	0,0	0,0
H17	-1,2395	-1,5180793	+1,5180793
H18	+1,2395	-1,5180793	+1,5180793
H19	+1,8010778	-2,2883779	-0,8215785
H20	3,1512379	-4,3674422	-0,8215785
H21	5,4897927	-4,3267014	0,0
H22	5,1280271	-1,2783180	+0,8215785
H23	6,4781872	-2,2068965	+0,8215785

Cocordenadas de la conformación más estable en el óxido de difenilo (45°, 22,5°).

TABLA VII

Atomo n°	X	Y	Z
C7	3,7234217	-1,6268774	0,0
C8	2,8235195	-2,6993396	0,0
C9	3,3023473	-4,0149093	0,0
C10	4,6810781	-4,2580167	0,0
C11	5,5809807	-3,1855544	0,0
C12	5,1021525	-1,8699848	0,0
S13	3,1312868	0,0	0,0
H19	1,7609116	-2,5119733	0,0
H20	2,6087795	-4,8414712	0,0
H21	5,0501178	-5,2719450	0,0
H22	6,6435882	-3,3729207	0,0
H23	5,7957203	-1,0434229	0,0

Coordenadas del segundo grupo fenilo para la conformación
(0°0°) del sulfuro de difenilo.

TABLA VIII

Atomo n°	X	Y	Z
C7	3,7234217	-1,6268774	0,0
C8	4,7684586	-1,9914394	+0,8573259
C9	3,1572129	-2,5778849	-0,8573259
C10	4,6810781	-4,2580167	0,0
C11	5,2472868	-3,3070091	+0,8573259
C12	3,6360411	-3,8934546	-0,8573259
S13	3,1312868	0,0	0,0
H19	5,2048437	-1,2584843	+1,5180792
H20	2,3517880	-2,2969116	-1,5180792
H21	5,0501178	-5,2719450	0,0
H22	6,0527117	-3,5879824	+1,5180792
H23	3,1996560	-4,6264097	-1,5180792

Coordenadas del segundo grupo fenilo del sulfuro de difenilo en la conformación (0°, 45°)

B) PROGRAMAS DE CÁLCULO

Para la realización de todos los cálculos que estamos exponiendo ha sido necesario la puesta a punto, modificación o confección de unos programas que describiremos a continuación:

1. Programa CNINDO

Para el cálculo de la energía conformacional CNDO/2, se ha utilizado el programa CNINDO-QSPE-141, escrito por P. A. Dobosch, y cedido por la Biblioteca de programas del "Quantum Chemistry Program Exchange", Bloomington, Indiana.

Es un programa escrito en lenguaje Fortran IV, en doble precisión para un ordenador IBM 360/65 {8}.

El programa original está contituido por un "Block Data" un programa principal, 16 subrutinas y 2 funciones. Ocupa una memoria de 58K en el ordenador UNIVAC 1108 del MEC.

El método ha sido ampliamente descrito en el capítulo I. La revisión bibliográfica nos ha dado una buena prueba su bondad {8}, {63} - {72}, {85}, {86} así como el gran número de trabajos llevados a cabo con él.

Para la realización de nuestros cálculos se ha modificado añadiendo una nueva subrutina, ENERIN, que nos calcula las energías monoatómicas y de interacción.

El programa CNIDO nos calcula la energía total electrostática de un sistema molecular con un consumo de tiempo, en el ordenador mencionado anteriormente, relativamente corto, dependiendo del número de átomos y del número de funciones de base de cada átomo.

Prevé los dos métodos CNDO/2 e INDO. Puede considerarse desde el átomo de Hidrógeno al Cloro para el CNDO/2, y desde el H al F para el INDO. Tiene capacidad para un máximo de 35 átomos y 80 funciones de base.

A cada átomo se le asignan las siguientes funciones de base:

Hidrógeno una sola función 1S, desde el Litio al Fluor 4 funciones de base 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z; desde el Sodio al Cloro 9 funciones de base 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_z², 3d_{zx}, 3d_{yz}, 3d_x²-y² y 3d_{xy}.

Las tarjetas necesarias para el cálculo son las siguientes:

1º) Número de casos a calcular.

- 2º) Título del caso en estudio y primera ficha de cada caso.
- 3º) Elección del método CNDO ó INDO, así como si es capa abierta ó cerrada.
- 4º) Número de orbitales ocupados.
- 5º) Número de átomos, carga y multiplicidad del sistema molecular.
- 6º) Una ficha por átomo indicando el número atómico y las coordenadas cartesianas de la molécula en Angstroms.

El diagrama del flujo se presenta en la fig. 3. Se realiza la lectura de los datos de entrada con la impresión posterior.

Pregunta sobre la elección del cálculo CNDO ó INDO, ya que, como se dijo anteriormente, tienen aplicación a distintos átomos además de una serie de factores diferenciadores en el cálculo.

La primera subrutina que llama el programa principal es COEFFT, que llena las matrices para el cálculo de las integrales de solapamiento y Coulomb.

En la siguiente subrutina, INTGRL, se calculan las integrales mencionadas anteriormente, usando las funciones FACT, y SS, y las subrutinas HARMTR, RELVEC, BINTGS, AINTGS

y MATOUT.

A continuación, el programa principal pregunta si queremos realizar nuestros cálculos en capa abierta ó capa cerrada. Para el primer caso se le indica con la opción OPEN y para el segundo CLSD. Cada una de estas opciones tienen subrutinas diferentes como se vé en la fig. 3. Los cálculos que se presentan en esta Tesis se realizan en capa cerrada. La subrutina siguiente es la HUCKCL que determina, con ayuda del método Huckel extendido, la matriz densidad de carga y orden de enlace inicial con objeto de entrar en el cálculo iterativo del campo autoconsistente.

La energía electrónica se determina en la subrutina SCFCLO, cuyo organigrama presentamos en la figura 4. En un primer paso se calcula la energía electrónica con los valores de la matriz densidad, procedente de la calculada en la subrutina HUCKCL. Calcula los autovalores y la nueva matriz densidad de carga y órdenes de enlace. A partir de estos nuevos elementos de matriz el programa vuelve al principio y calcula una nueva energía electrónica comparándola con la obtenida anteriormente. Repitiendo el ciclo hasta encontrar que la diferencia de energías, para dos iteraciones sucesivas, sea menor que 10^{-6} .

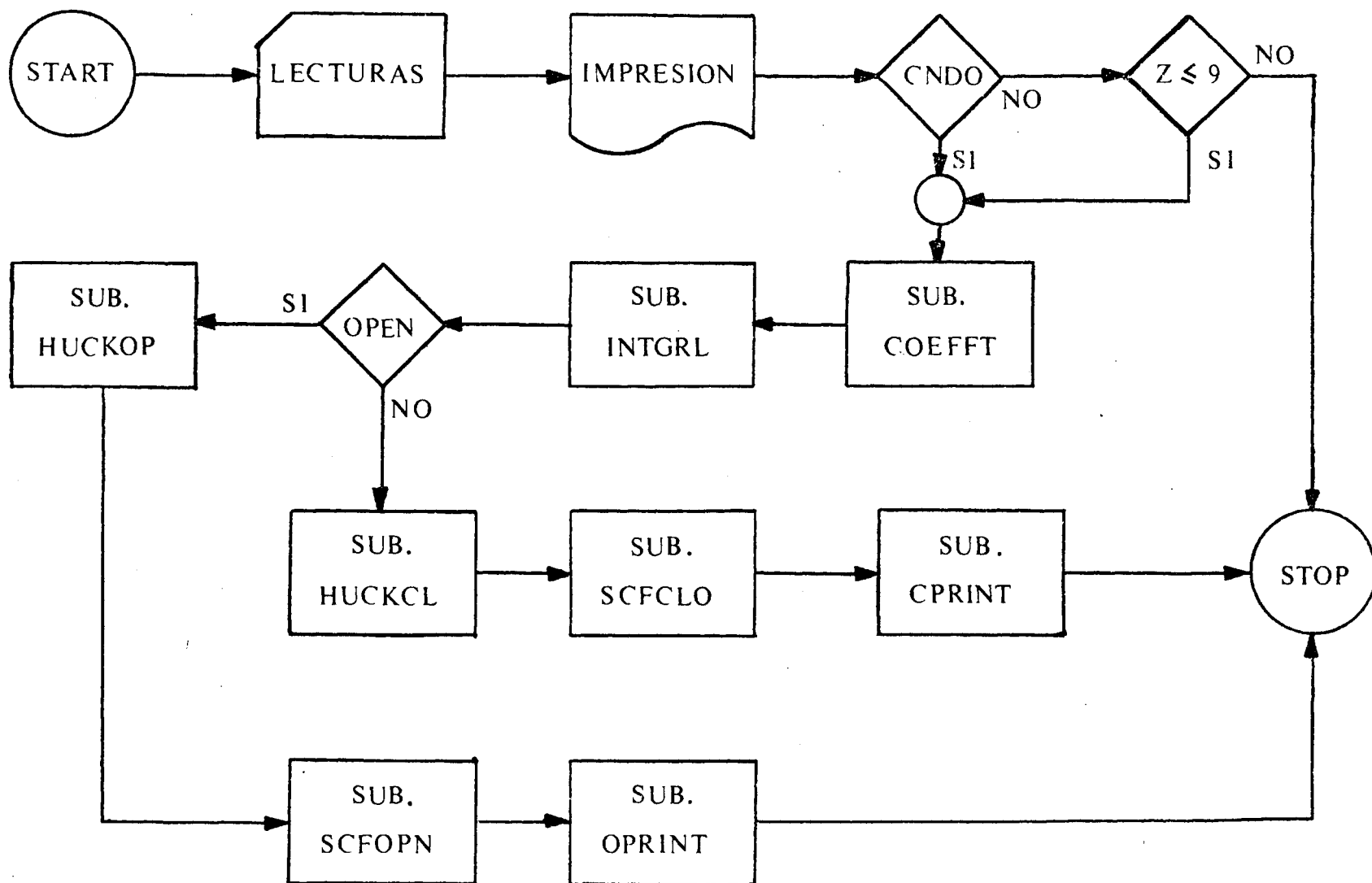


Figura 3

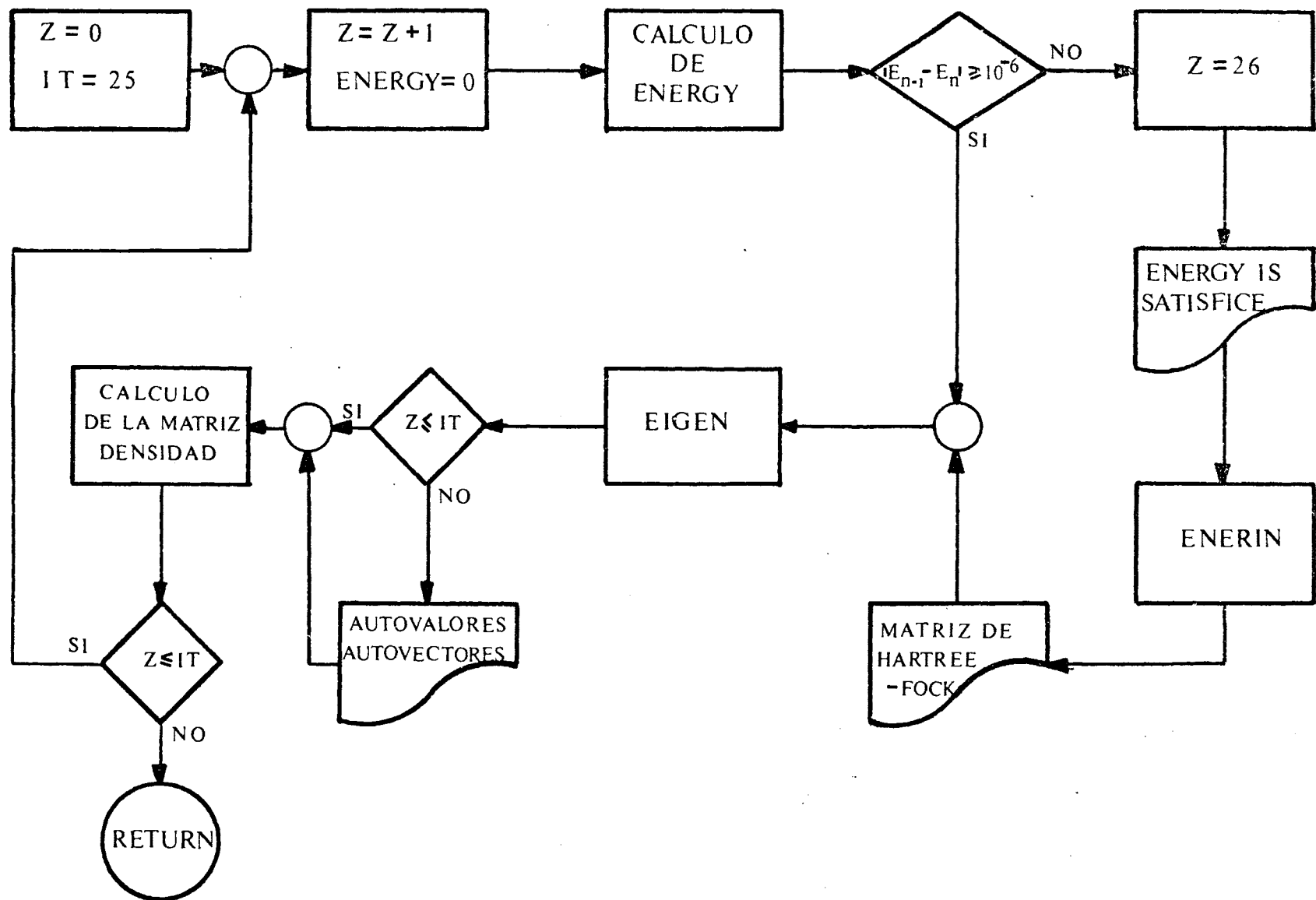


Figura 4

Al llegar a este punto tenemos la energía electrónica del sistema y el programa llama a la subrutina ENERIN para el cálculo de la separación monocéntrica y bicéntrica de la energía.

A continuación el programa escribe la matriz de Hartree-Fock, calcula los autovalores y autovectores y los imprime.

Si por alguna causa el sistema no converge, tiene un máximo de 25 iteraciones.

En la figura 5 se da un organigrama de la subrutina ENERIN. Esta subrutina nos calcula primeramente la energía monoatómica y a continuación la energía de resonancia, índices de Wiberg y energía biatómica entre este átomo y todos los demás.

2. Programa de cálculo de funciones potenciales de dos variables.

El cálculo de la función potencial de una sola variable es muy sencillo como ya hemos dicho en los capítulos anteriores, dado que plantea un sistema de ecuaciones muy simple. En el caso de funciones potenciales de dos variables

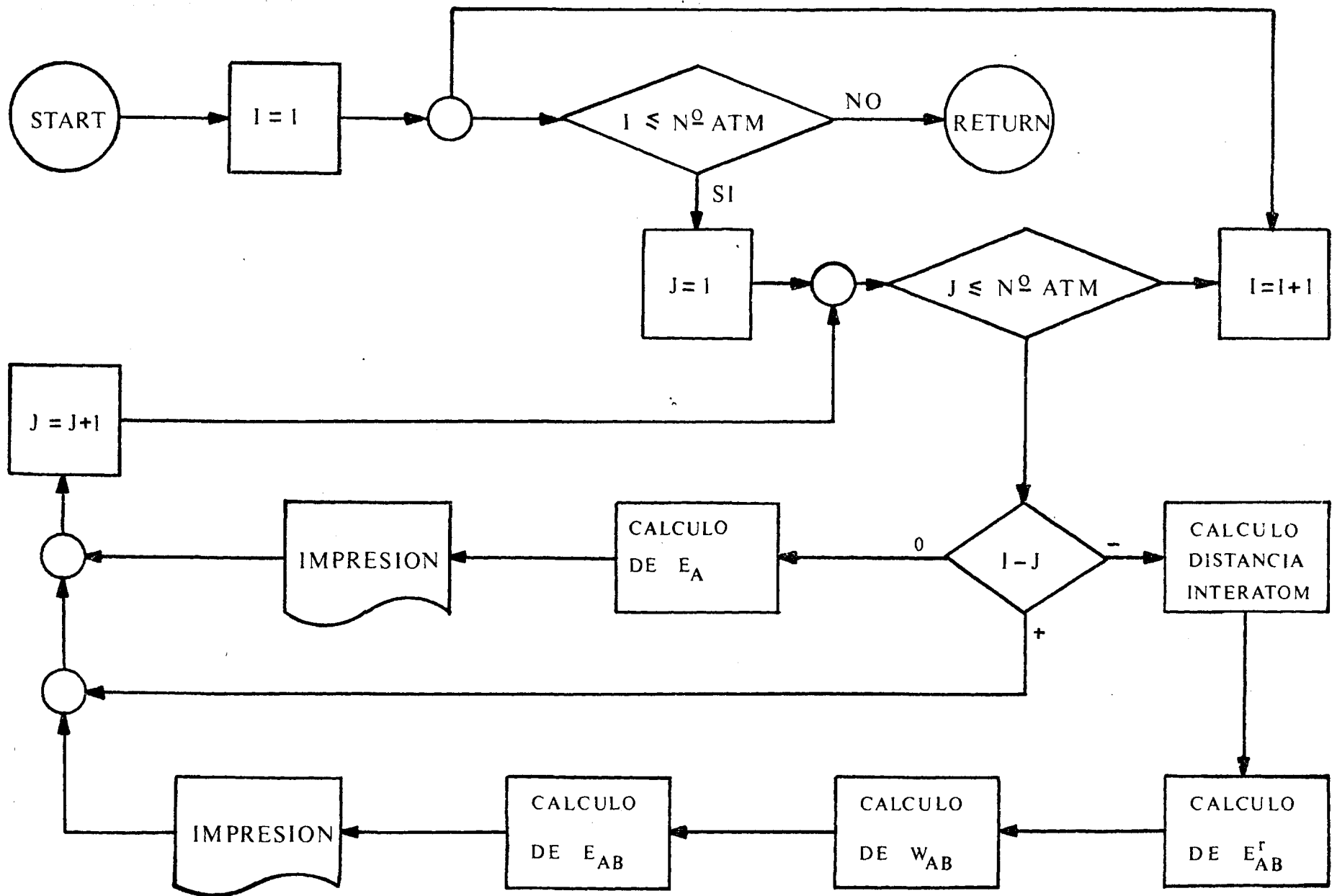


Figura 5

el sistema de ecuaciones es más complicado de resolver.

La ecuación (61) la podemos escribir, en notación matricial, como:

$$V(\phi_1\phi_2) = S_1.A.S_2^{-1} \quad (120)$$

donde $V(\phi_1\phi_2)$ es el valor de la energía para una determinada conformación, S_1 es la matriz fila de los senos y cosenos del ángulo de torsión ϕ_1 , S_2^{-1} es la matriz columna de los senos y cosenos del ángulo ϕ_2 , y A es la matriz de los coeficientes del desarrollo de la ecuación (61). Esta última matriz se ha considerado como simétrica por las características encontradas en los mapas conformaciones de los sistemas estudiados.

A partir de esta ecuación podemos plantear un sistema de n ecuaciones con n incógnitas, que expresado en notación matricial, se escribe:

$$V = S . A'$$

donde V es la matriz columna de las distintas energías conformacionales, S es la matriz de los valores de los senos y cosenos, con los valores correspondientes a cada ángulo, y A' es la matriz columna de los coeficientes de la ecuación (120).

Se ha resuelto por el conocido método de multiplicar por la matriz inversa de S en el primero y segundo miembro de la ecuación anterior:

$$S^{-1} \cdot V = S^{-1} \cdot S \cdot A'$$

El programa confeccionado para este sistema de ecuaciones nos pide los elementos de la matriz V, los elementos de la matriz S, se realiza la inversión y el producto de estas matrices, escribiendo posteriormente los elementos de la matriz columna A.

3. Programa de cálculo de los elementos del tensor de inercia y momentos principales.

Este programa ha sido realizado para una calculadora programadora H-P. Mod. 9820A. Por las características de la máquina el programa de cálculo resulta más complicado de lo que hubiera sido en un lenguaje más elaborado.

En la figura 6 se presenta el organigrama del programa para calcular el tensor de inercia. Primeramente lee el número de átomos que tiene la molécula, en segundo lugar las coordenadas y masas de cada átomo. Estas las va introduciendo en unos registros con la ayuda de un contador, haciendo

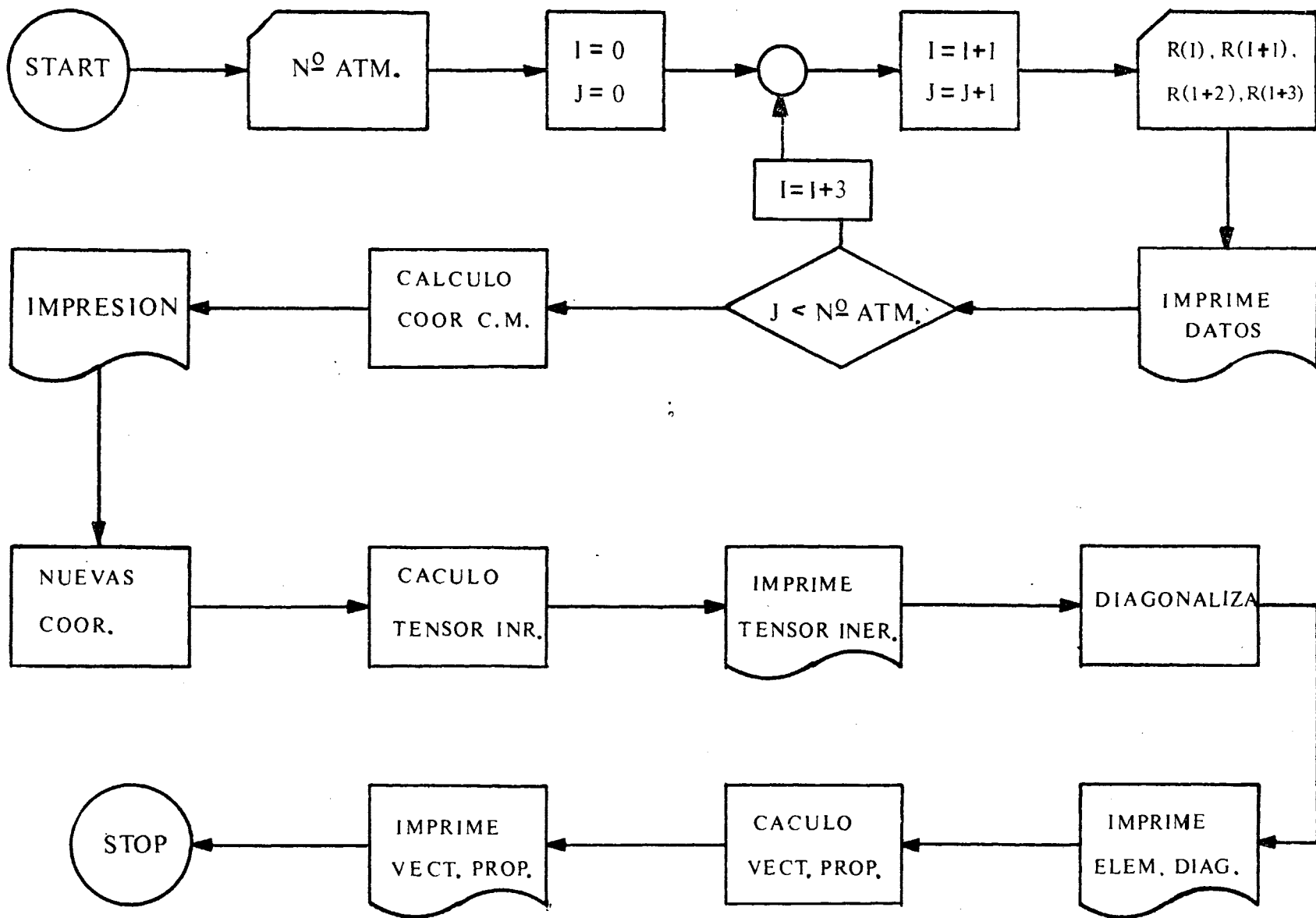


Figura 6

do siempre la pregunta de si el contador es menor que el número de átomos. Imprime las coordenadas y las masas atómicas. Calcula las coordenadas del centro de masas mediante:

$$\frac{\sum_i^{n^{\circ} \text{ at.}} m_i g_i}{\sum_i^{n^{\circ} \text{ at.}} m_i} = g_{e.m} \quad (g = x, y, z)$$

imprime las coordenadas del centro de masas, todo mediante un sistema de contadores semejante al de entrada de datos.

Refiere las coordenadas atómicas al centro de masas y calcula los elementos de matriz del tensor de inercia (64). Imprime dicho tensor, y lo diagonaliza para obtener los momentos principales del tensor de inercia. Imprime dichos momentos principales y calcula los vectores propios mediante el método de los cofactores, {25}:

$$C_{ir} = \frac{A_r}{(\sum A_r^2)^{1/2}}$$

donde A_r es el adjunto de la ecuación secular del término de la r-esima columna para la raíz i.

Este programa ha sido cedido por el Departamento de Radioquímica.

4. Programa de cálculo de los niveles, funciones de onda y entropías de rotación interna.

Este programa se ha escrito en lenguaje FORTRAM IV para una IBM 360/44 del C.S.I.C. Consta de un programa principal, una subrutina de diagonalización JACF, dos funciones COSF y PHI, y un "BLOCK DATA". Ha sido confeccionado en el Laboratorio de Química Cuántica expresamente para la realización de esta Tesis.

En la figura 7 se presenta el diagrama de flujos de dicho programa. En primer lugar el programa realiza la lectura de los datos necesarios para el cálculo:

1º) una tarjeta con el título del caso que se va a calcular

2º) una tarjeta con el número de términos de la función potencial, número de funciones de base y criterios para imprimir los resultados

3º) una tarjeta con los valores de los coeficientes de la función potencial, así como la periodicidad de cada término

4º) una tarjeta en la que se dan el término constante de la función potencial, en caso de que exista, el número de simetría y la constante de rotación.

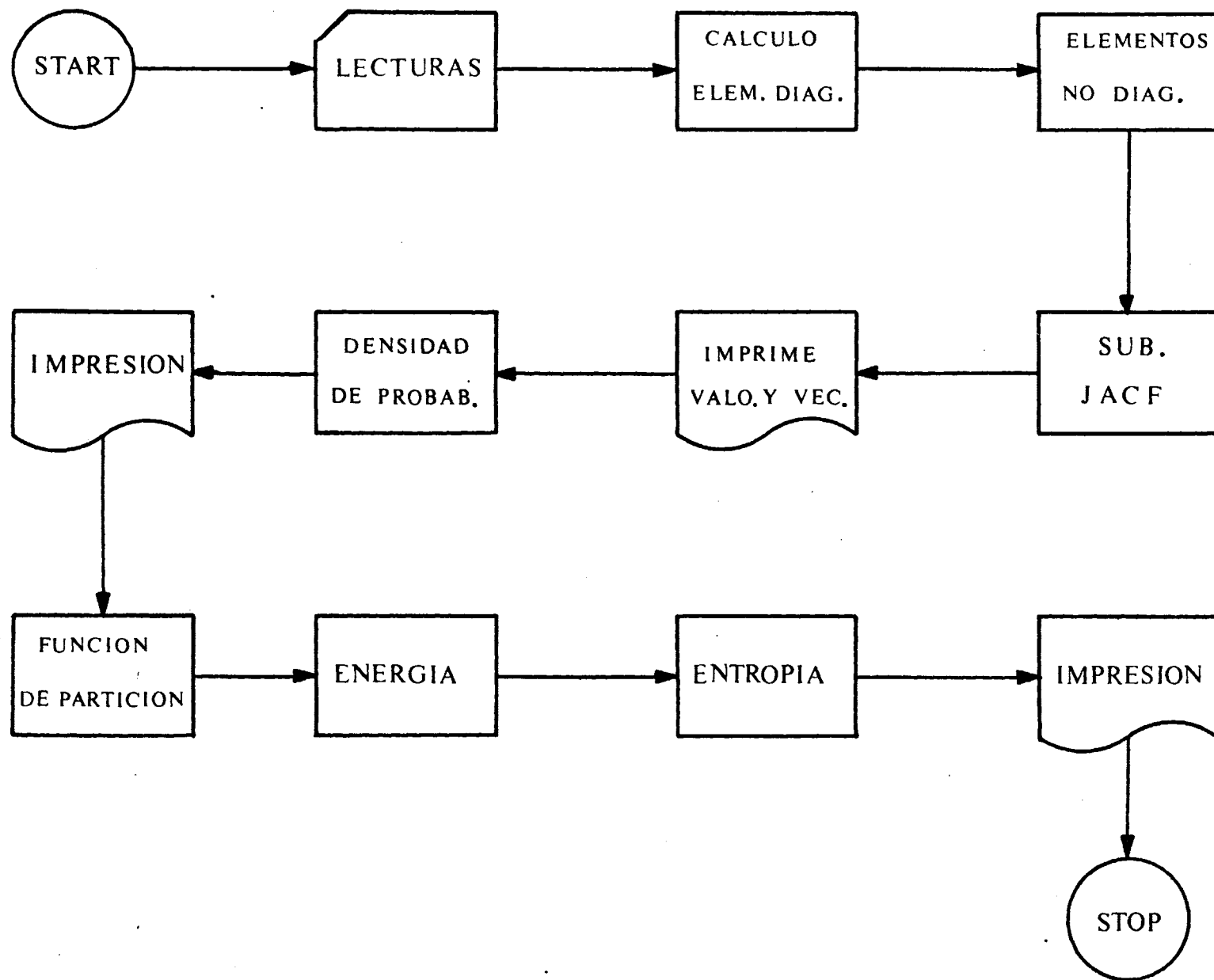


Figura 7

5°) una tarjeta en la que se dan las temperaturas a las que se desea calcular las magnitudes termodinámicas.

En este programa primeramente se calculan la energía cinética y términos constantes de la función potencial (62). En segundo lugar, se calculan los términos coseno de la función potencial, para lo que se recurre a la función PHI.

Una vez construida la ecuación secular (84), se diagonaliza llamando a la subrutina JACF que lleva a cabo dicha diagonalización por el conocido método de Jacobi. A continuación se imprimen valores y vectores propios.

Se calcula la densidad de probabilidad, dada como:

$$\psi_i^*(\phi_0) \times \psi_i(\phi_0)$$

variando el ángulo ϕ de 30 en 30 grados, con objeto de determinar para un estado definido, las posiciones más probables del rotor. Se imprimen dichas densidades.

Se calcula la energía interna, función de partición y entropía a distintas temperaturas. Se imprimen dichos valores.

En la figura 8 se presenta el organigrama de la función PHI, en el que se puede observar la forma de tener en cuenta las reglas de resolución de las integrales de (88). M, MA y MB son los factores de los ángulos de los cosenos de las integrales (88).

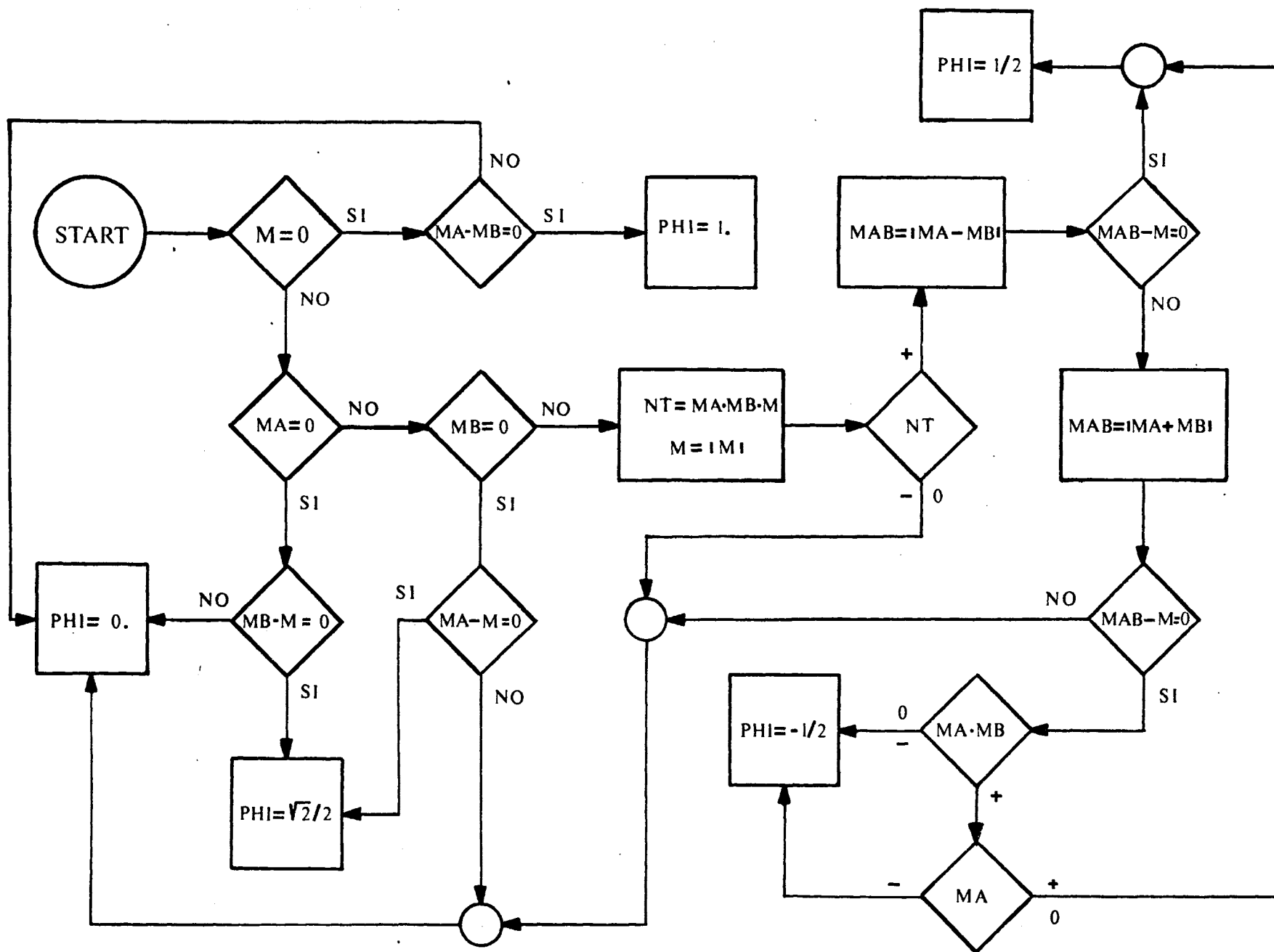


Figura 8

CAPITULO IV

RESULTADOS Y COMENTARIOS

En este capítulo presentamos los resultados encontrados en la realización de este trabajo siguiendo los métodos descritos en el capítulo anterior. Estos resultados se exponen en dos partes: una primera que concierne a la barrera de rotación y a su origen, y una segunda que se refiere a los cálculos de niveles de rotación y magnitudes químico-físicas relacionadas con dicha barrera.

Los resultados se presentan separadamente para cada molécula, con un breve comentario. Simultáneamente se hace una discusión comparativa.

A. BARRERA DE ROTACION Y SU NATURALEZA

EXPOSICION DE RESULTADOS

En esta primera parte, se presentan una serie de resultados de los cálculos llevados a cabo. Todos estos resultados proporcionan cierta información sobre la altura, forma y naturaleza de la barrera de rotación, así como sobre las causas de la existencia de dicha barrera. Estos resultados

se exponen en el orden siguiente:

- 1° Energías conformacionales, en Kcal/mol, en función del ángulo de rotación, obtenidas mediante el método CNDO/2.
- 2° Descomposición de la energía conformacional en contribuciones monoeléctricas y de repulsión.
- 3° Descomposición de la energía conformacional en energías monoatómicas, de enlace e interacciones entre los átomos no enlazados químicamente. Descomposición en contribuciones por grupos.
- 4° Variación de la energía de resonancia con el ángulo de rotación para aquellas interacciones que se consideran responsables de la barrera.
- 5° Densidades electrónicas de los distintos átomos de la molécula y momento dipolar para conformeros de máxima y mínima energía.
- 6° Índices de Wiberg para enlaces de configuraciones extremas, en moléculas de mayor importancia.

1. Tolueno

Las energías conformacionales del Tolueno se dan en la Tabla IX. Se encuentra que la conformación más estable

es aquella de $\phi = 0^\circ$, es decir, la que presenta un H del grupo metilo en el plano del anillo, fig. 1-b.

La barrera de rotación encontrada es de 0,0128 Kcal/mol, fig. 9. La función potencial correspondiente tiene la forma:

$$V(\phi) = \frac{12,8}{2}(1 - \cos 6\phi)$$

siendo el segundo término, así como los de orden superior despreciables.

La barrera de rotación teórica concuerda satisfactoriamente, a pesar de la pequeñez de ésta, con los valores experimentales: 13,96 y $14 \pm 0,3$ cal/mol, obtenidos mediante la técnica de microondas {87}, {88}.

En la Tabla IX, se desglosa la energía en sus componentes monoelectrónica y de repulsión para cada una de las conformaciones, y se comprueba, fig. 10, que la barrera, en el Tolueno, es de naturaleza atractiva, ya que la componente monoelectrónica es la que determina la barrera, y no las repulsiones electrónicas y nucleares como en un principio pudiera suponerse.

En la Tabla X, se dan las componentes monocéntricas

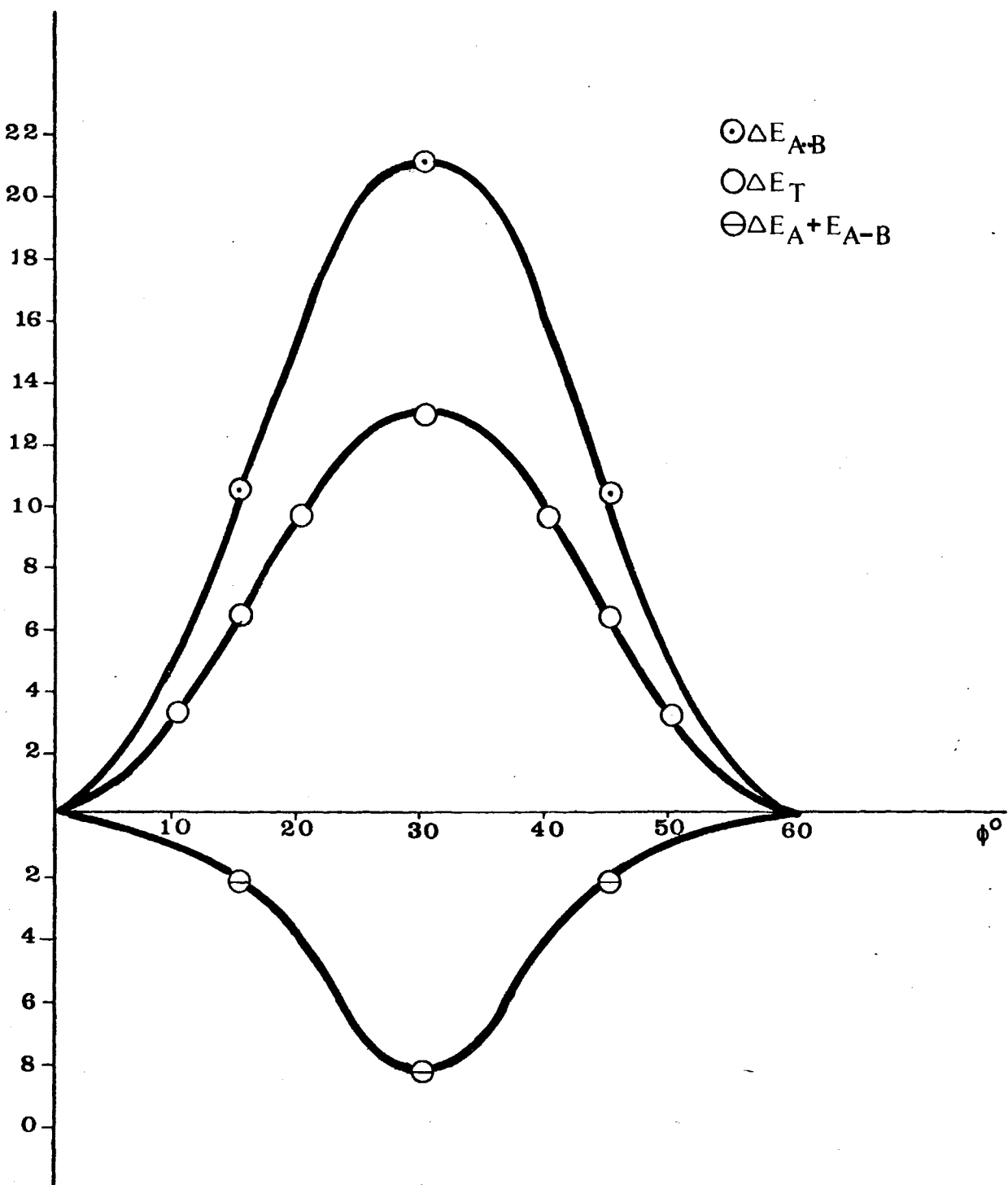


Figura 9

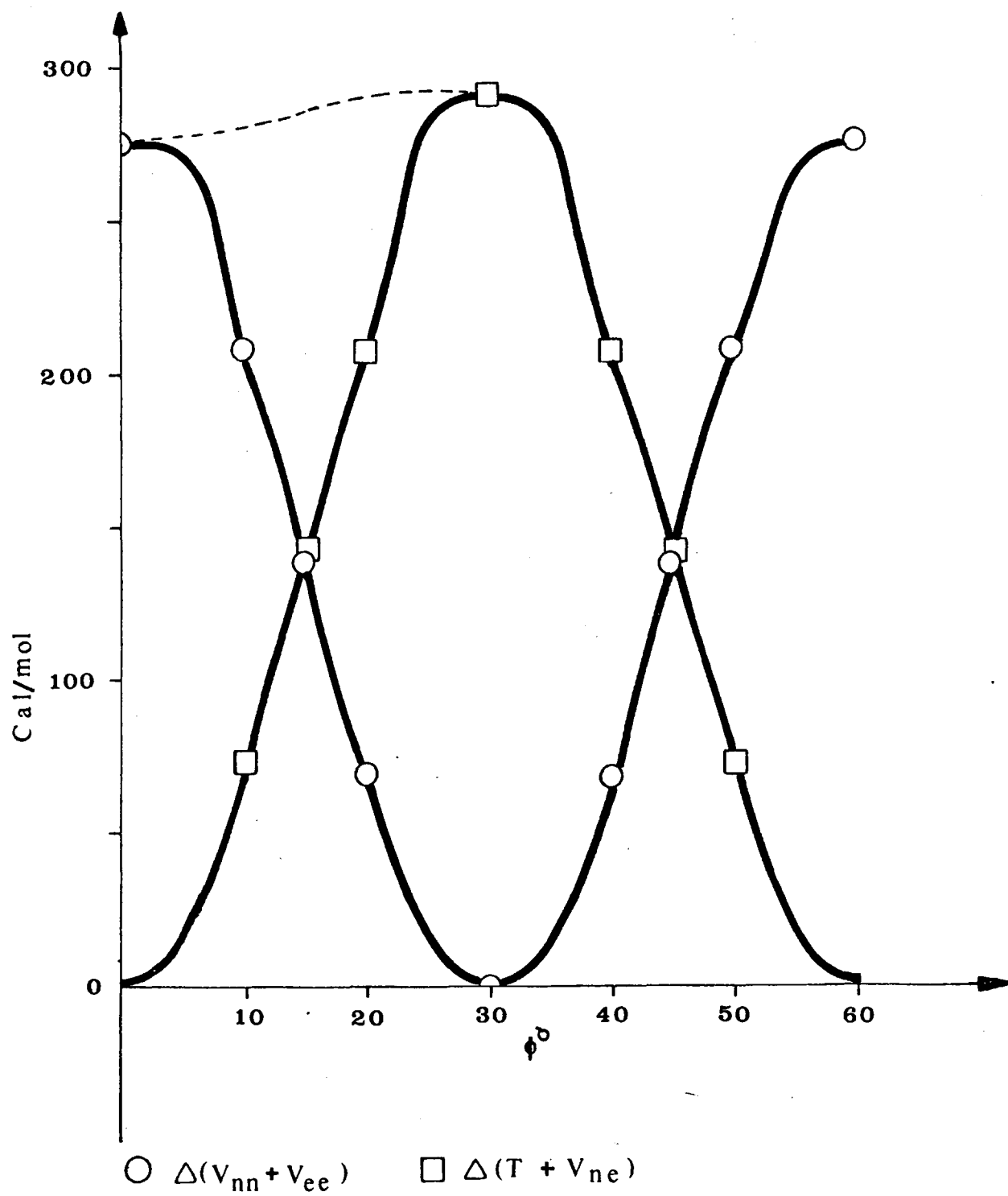


Figura 10

TABLA IX

ϕ	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0°	-35022,9062	86784,3180	101155,0254	-222962,2498
10°	-35022,9030	86784,2862	101154,9877	-222962,1770
15°	-35022,8998	86784,2549	101154,9504	-222962,1051
20°	-35022,8966	86784,2227	101154,9124	-222962,0318
30°	-35022,8934	86784,1910	101154,8748	-222961,9592

Energías conformaciones, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energía monoelectrónica, $T + V_{ne}$, en Kcal/mol, de la molécula de tolueno para distintos ángulos de torsión ϕ .

TABLA X

	Energía 0°	Incremento de Energía	
		$\Delta(0-15)$	$\Delta(0-30)$
$\{E_A$ de C del fenilo	-19824,2089	+,0037	+,0074
" " H " "	-1421,4421	-,0022	-,0044
" del CH ₃	-4157,4098	+,0029	+,0059
$\{E_{AB}$ C-C del fenilo	-5214,4950	-,0051	-,0103
" C-H " "	-2350,0245	-,0059	-,0099
E_{AB} C-CH ₃	-689,2069	+,0130	+,0261
" C-H del CH ₃	-1409,6361	-,0115	-,0230
$\{E_{A,B}^n$ CH ₃ con C fenilo	-2,0453	+,0033	+,0066
" " " H fenilo	+4,9125	+,0072	+,0144
" C.C del fenilo	-9,8393	+,0014	+,0027
" C.H " "	+32,5470	-,0014	-,0029
" H.H " "	+7,2770	0000	+,0001
" H.H " CH ₃	10,6655	0000	0000
$\{E_A$	-25403,0610	+,0045	+,0090
$\{E_{AB}$	-9663,3627	-,0085	-,0170
$\{E_{AB}^n$	43,5174	+,0105	+,0209

Descomposición de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de tolueno para diferentes ángulos de torsión.

y bicéntricas de la energía para tres de las conformaciones. Se observa que la interacción de los átomos no enlazados va ría en el mismo sentido que la barrera (signo positivo), fig. 9. Concretamente, se puede ver que la energía de inter acción entre el grupo CH_3 y los Hidrógenos del fenilo crece al aumentar la energía potencial en la misma proporción.

Aunque todas las contribuciones son aproximadamente del mismo orden de magnitud, se destaca la variación de la energía del enlace C-CH_3 que varía paralelamente a la barre ra.

Del mismo modo, se encuentra que la energía de reso nancia del enlace C-CH_3 , así como la correspondiente a las interacciones entre el grupo metilo y los H del anillo, aumentan con la barrera:

		0°	15°	30°
E_R	C-CH_3	-718,5146	-718,5037	-718,4928 Kcal/mol
E_R	$\text{CH}_3 \cdot \text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$	+4,9655	4,9782	4,9909 Kcal/mol

Este incremento parece ser significativo, comparán-
dolo con la variación de la energía de ambas interacciones.

En la Tabla XI, se dan las densidades electrónicas para las dos conformaciones extremas. Se comprueba que no hay transferencia de carga entre el grupo metilo y el anillo durante una rotación. En cambio, se observa un pequeño aumento del momento dipolar, Tabla XII, aunque con el giro dicho aumento es muy pequeño.

TABLA XI

Atomo n°	0°	30°
C1	3,9565	3,9565
C2	4,0124	4,0125
C3	3,9895	3,9893
C4	4,0050	4,0050
C5	3,9892	3,9893
C6	4,0126	4,0125
H7	1,0058	1,0061
H8	1,0066	1,0066
H9	1,0062	1,0062
H10	1,0066	1,0066
H11	1,0065	1,0061

C12	4,0192	4,0192
H13	1,0010	0,9978
H14	0,9914	0,9978
H15	0,9914	0,9882

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de tolueno para las conformaciones de máximo y mínimo de energía potencial.

TABLA XII

	x	y	z	T
$\mu(0)$	0,1980	-0,0519	0,0	0,2067
$\mu(30)$	0,1985	0,0	0,0642	0,2086

Momento dipolar y sus componentes, en Debyes, de la molécula de tolueno para las conformaciones extremas.

2. Derivados halogenados del tolueno.

a) Orto fluortolueno.

En esta molécula el átomo de Fluor se ha localizado en la posición del H7 de la fig. 1-a.

Las energías conformacionales, Tabla XIII, nos indican que el conformero de mínima energía potencial corresponde a aquél en que el H del CH₃ está en el plano del grupo fenileno, pero en oposición al átomo de F, fig. 1-b. Ahora bien, si el Hidrógeno estuviera en posición eclipsada con respecto al Fluor, se comprueba que la distancia H..F sería sólo de 2,28 Å, lo que cae dentro del rango de la suma de los radios de Van der Waals de ambos átomos. Se concluye que dichos átomos deben repelerse fuertemente, {76}.

La barrera de rotación calculada, 0,0445 Kcal/mol,

TABLA XIII

ϕ	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0°	-51966,0832	111980,3583	139022,0861	-302968,5277
15°	-51966,0860	111974,1452	139015,2481	-302955,4794
30°	-51966,0979	111959,5864	138999,3202	-302925,0044
45°	-51966,1174	111945,6312	138984,8824	-302896,6310
60°	-51966,1277	111940,0207	138978,6545	-302884,8030

Energías conformacionales, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energía monolectrónica, $T + V_{ne}$, en Kcal/mol, de la molécula de o-fluortolueno para distintos ángulos de torsión ϕ .

diffiere notablemente del valor experimental, 0,6493 Kcal/mol, determinado mediante la técnica de espectroscopía de microondas, {76}. En la fig. 11-b presentamos la barrera de rotación de esta molécula, de periodicidad tres, es decir existen tres conformaciones indistinguibles en un giro de 360°. La función potencial, por tanto, viene expresada por:

$$V(\phi) = 44,5 - \frac{44,5}{2}(1 - \cos 3\phi) + \frac{7,5}{2}(1 - \cos 6\phi)$$

El primer término es constante debido al cambio de origen de

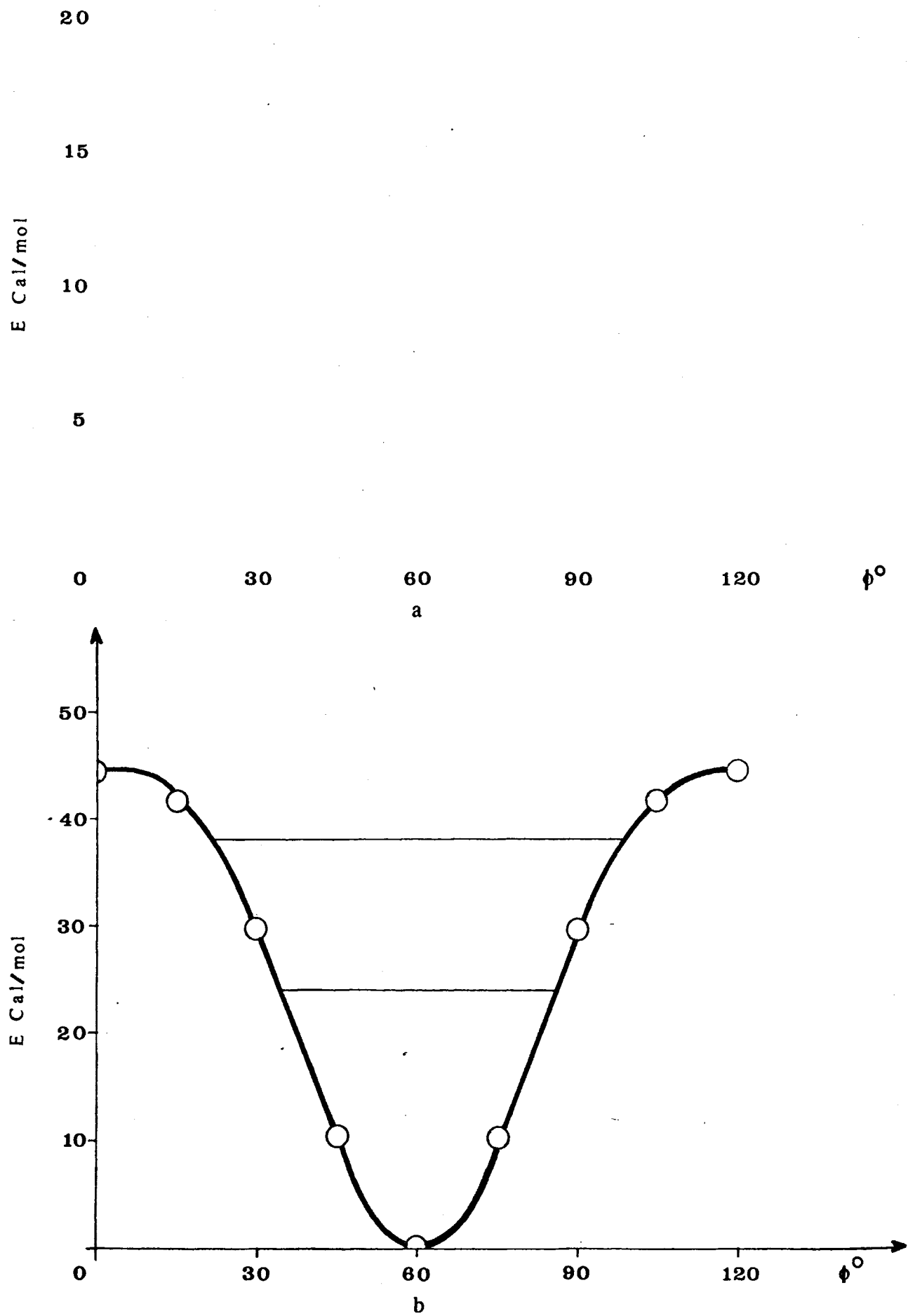


Figura 11

la función, es decir, esta es máxima en el origen de coor
de
nadas.

Las repulsiones electrónicas y nucleares, Tabla XIII, tienen el mismo signo que la barrera, esto nos indica que la barrera es debida a repulsiones nucleares y electrónicas, co
mo ya se había previsto experimentalmente, y no como en el caso de la molécula de tolueno que este tipo de repulsiones tenía signo contrario que la energía potencial. El análisis de la energía conformacional en los términos monocéntricos y bicéntricos, Tabla XIV, nos presenta un aumento de la energía monoatómica y una disminución de la energía de enla
ce e interacciones. Sin embargo deberemos buscar que energ
ías varían entre los grupos que se mueven: la energía de interacción del CH₃ con el F y la del enlace C-CH₃. Es intere
sante destacar que en este caso la energía de interacción de los H del CH₃ con los H del anillo tiene signo opuesto a la barrera.

En este caso, la energía de resonancia, en Kcal/mol, del enlace sobre el que se efectúa el giro es más negativa en la posición de mínima energía potencial:

		0°	30°	60°
E _R	C-CH ₃	-717,2544	-717,3814	-717,5307
E _R	CH ₃ ..F	1,2540	1,3465	1,3504

TABLA XIV

	Energía	Incremento de Energía	
	60°	Δ60-30°	Δ60-0°
$\sum E_C (C_6H_4)$	-19801,7652	+0,1498	+0,2954
$\sum E_H$ "	-1130,3499	-0,0563	-0,1078
E_F	-17100,6996	+0,0063	+0,0280
$\sum E_a (CH_3)$	-4153,6944	+0,0589	+0,1061
$\sum E_{C-C} (C_6H_4)$	-5208,1280	-0,1405	-0,2787
$\sum E_{C-H}$ "	-1880,4281	+0,0989	+0,2069
E_{C-F}	-639,8346	-0,0779	-0,1288
$\sum E_{C-H} (CH_3)$	-1409,8667	-0,0879	-0,1278
E_{C-CH_3}	-687,9202	+0,1791	+0,3336
$\sum E_{CH_3..C} (C_6H_4)$	-3,9377	-0,1949	-0,4094
$\sum E_{CH_3..H}$ "	2,5812	-0,0838	-0,1819
$\sum E_{CH_3..F}$	0,6926	+0,1333	+0,2173
$\sum E_{C..C} (C_6H_4)$	-10,4407	+0,0745	+0,1480
$\sum E_{H..H}$ "	5,4551	+0,0017	+0,0033
$\sum E_{C..H}$ "	23,9312	-0,0401	-0,0762
$\sum E_{F..C}$ "	17,1228	-0,0010	-0,0020
$\sum E_{F..H}$ "	0,5266	+0,0063	+0,0123
$\sum E_{H..H} (CH_3)$	10,6281	+0,0036	+0,0058
$\sum E_A$	-42186,5093	+0,1587	+0,3219
$\sum E_{A-B}$	-9826,1778	-0,0283	+0,0051
$\sum E_{A..B}$	46,5594	-0,1006	-0,2826

Descomposición de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de o-fluortolueno, para distintos ángulos de torsión.

Se observa, sin embargo, que la variación de la energía de resonancia de las interacciones del CH_3 con el F tiene signo contrario de las variaciones de la barrera. Podemos pensar que un aumento de la energía de resonancia se verá compensado extensivamente por una disminución de la energía de repulsión.

Las densidades electrónicas, Tabla XV, del CH_3 de la conformación más estable es menor. El momento dipolar, Tabla XVI, de la molécula es inferior en el rotámero más estable.

Si observamos los índices de Wiberg de los enlaces C-CH_3 y C-F en las posiciones extremas:

	<u>0°</u>	<u>60°</u>
WC-CH_3	1,0343	1,0348
WC-F	0,9432	0,9433

observamos que ambos enlaces son más fuertes en la conformación más estable.

TABLA XV

Atomo n°	0°	60°
C1	4,0005	4,0007
C2	3,7947	3,9951
C3	4,0401	4,0058
C4	3,9865	3,9866
C5	4,0054	4,0402
C6	3,9954	3,7°49
F7	7,2103	7,2104
H8	0,9832	0,9832
H9	0,9999	0,9999
H10	1,0015	1,0015
H11	1,0003	0,9997

C12	4,0108	4,0084
H13	0,9896	0,9867
H14	0,9908	1,0002
H15	0,9908	0,9867

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de o-fluortelueno para las conformaciones extremas.

TABLA XVI

	x	y	z	T
$\mu(0)$	-0,6451	-1,5261	0,0	1,6569
$\mu(60)$	-0,6453	-1,4377	0,0	1,5759

Momento dipolar en Debyes, y componentes de la molécula de o-fluortolueno.

b) Meta fluortolueno.

En esta molécula el átomo de F está más alejado del grupo metilo que en el derivado en orto, con lo cual podemos esperar una barrera inferior y de tipo atractivo.

La posición más estable, Tabla XVI, es la de 0° , es decir, aquella en la que un H del grupo CH_3 está en el plano del anillo y dirigido hacia el átomo de F. Sin embargo, esta barrera, figura 11-a, presenta la característica de tener un segundo mínimo a 60° , lo que parece estar en consonancia con lo calculado para el tolueno y el o-fluortolueno: siendo esta barrera una superposición de las dos.

La función potencial que nos describe el movimiento de rotación viene dada por:

$$V(\phi) = \frac{6,6}{2} (1 - \cos 3\phi) + \frac{12,6}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

Es de destacar que el término de periodicidad seis es superior al de menor periodicidad, lo contrario que ocurre en la mayoría de las funciones potenciales representativas de barreras. H. D. Rudolph y col. {89}, determinan experimentalmente por la técnica de microondas, el término de periodicidad tres, 45,3 cal/mol, siendo menor el de periodicidad seis. La barrera a 30° calculada por el método CNDO/2, 0,0159 Kcal/

TABLA XVI

ϕ°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	-51965,6221	110273,8485	137299,0459	-299538,5166
15	-51965,6150	110273,6484	137298,4620	-299537,7255
30	-51965,6062	110273,2543	137297,8080	-299536,6685
45	-51965,6101	110272,9884	137297,5460	-299536,1445
60	-51965,6155	110272,9150	137297,3525	-299535,8831

Energía conformacional, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y monoelectrónica, $T + V_{ne}$, en Kcal/mol, para la molécula de m-fluortolueno, para diferentes ángulos de torsión ϕ .

mol, difiere del valor experimental.

Las repulsiones electrónicas y nucleares, Tabla XVI, disminuyen con respecto al giro del grupo metilo, aumentando la energía monoelectrónica. Por lo tanto, la barrera es, como se ha previsto, de tipo atractivo. Subrayaremos que el incremento de las repulsiones nucleares de 45 a 60° es muy inferior a los otros.

El análisis de la energía en contribuciones atómicas, de enlace e interacciones bicéntricas no enlazadas, Tabla XVII, nos revela que sólo las energías monoatómicas son las que aumentan en el mismo sentido que la barrera, tienen un máximo a 30°. En las energías de enlace, que disminuyen al aumentar el potencial, tiene interés el enlace C-CH₃ que posee, también, un máximo a 30°. Dentro de las contribuciones de los átomos no enlazados químicamente, las interacciones del grupo metilo con los H del fenilo tienen signo positivo, un máximo a 30°, y la magnitud, 0,017 9 y 0,006 2 Kcal/mol a 30° y 60° respectivamente, es muy semejante a la barrera. Sin embargo, las interacciones del rotor con el F tienen signo negativo.

En el enlace C-CH₃ la energía de resonancia, en Kcal/mol, es más baja en la posición eclipsada:

TABLA XVII

	Energía	Incremento de Energía	
	0°	$\Delta 0^{\circ}-30^{\circ}$	$\Delta 0^{\circ}-60^{\circ}$
$\{E_C (C_6H_4)$	-19800,7169	+0,0940	+0,1057
$\{E_H "$	-1127,5033	+0,0080	+0,0171
E_F	-17100,3825	-0,0578	-0,0693
$\{E_a (CH_3)$	-4155,5996	+0,0020	-0,0054
$\{E_{C-C} (C_6H_4)$	-5210,1841	-0,0131	-0,0232
$\{E_{C-H} "$	-1881,4771	+0,0034	+0,0224
E_{C-F}	-641,4682	-0,0147	-0,0141
$\{E_{C-H} (CH_3)$	-1409,7046	-0,0238	-0,0012
E_{C-CH_3}	-689,7159	+0,0230	-0,0062
$\{E_{CH_3..C} (C_6H_4)$	-2,4867	+0,0212	+0,0301
$\{E_{CH_3..H} "$	4,9349	+0,0179	+0,0069
$\{E_{CH_3..F}$	-0,9341	-0,0122	-0,0229
$\{E_{C..C} (C_6H_4)$	-8,4727	-0,0347	-0,0392
$\{E_{C..H} "$	23,7457	-0,0153	-0,0274
$\{E_{C..F} "$	18,2400	+0,0132	+0,0259
$\{E_{F..H} "$	1,1211	+0,0057	+0,0102
$\{E_{H..H} "$	3,6439	-0,0007	-0,0017
$\{E_{H..H} (CH_3)$	10,4973	-0,0103	-0,0107
$\{E_A$	-42184,2024	+0,0672	+0,0481
$\{E_{A-B}$	-9832,5500	-0,0252	-0,0224
$\{E_{A..B}$	51,1303	-0,0049	-0,0190

Descomposición de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de m-fluortolueno para diferentes ángulos de torsión.

	0°	30°	60°
E_R C-CH ₃	-718,8751	-718,8550	-718,8790
E_R CH ₃ ..H fenileno	4,9591	4,9846	4,9652

La energía de resonancia de las interacciones de los H del fenileno con el grupo CH₃ nos indican lo mismo, variando en la misma forma que la barrera.

Las densidades electrónicas de las tres conformaciones más interesantes, Tabla XVIII, nos indican que hay un máximo de transferencia de carga al anillo en la posición de 30°. El momento dipolar, Tabla XIX, disminuye al aumentar el ángulo de rotación.

c) Para fluortolueno.

El derivado halogenado en para de esta serie presenta características muy semejantes al tolueno, debido a la posición axial del F que da una mayor simetría a la molécula.

Las energías conformacionales, Tabla XX, nos presentan como conformero más estable aquél donde un Hidrógeno del

TABLA XVIII

Atomo n°	0°	30°	60°
C1	3,9364	3,9364	3,9364
C2	4,0655	4,0663	4,0666
C3	3,7700	3,7704	3,7702
C4	4,0576	4,0575	4,0575
C5	3,9697	3,9693	3,9694
C6	4,0309	4,0302	4,0300
H7	0,9826	0,9829	0,9832
F8	7,2098	7,2098	7,2098
H9	0,9824	0,9825	0,9825
H10	1,0007	1,0007	1,0007
H11	1,0016	1,0014	1,0010
C12	4,0214	4,0214	4,0215
H13	0,9972	0,9835	0,9869
H14	0,9871	0,9938	0,9975
H15	0,9871	0,9940	0,9869

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de m-fluortolueno para las conformaciones de máximo y mínimo de energía potencial.

TABLA XIX

	x	y	z	T
$\mu(0)$	1,1338	-1,5796	0,0	1,9444
$\mu(30)$	1,1330	-1,5251	-0,0684	1,9012
$\mu(60)$	1,1313	-1,4640	0,0	1,8502

Momento dipolar y componentes, en Debyes, de la molécula de m-fluortolueno para las conformaciones extremas.

TABLA XX

ϕ°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	-51965,0174	109965,0882	136988,8021	-298918,9078
15	-51965,0109	109965,0251	136988,3558	-298918,3919
30	-51965,0045	109964,9611	136988,2854	-298918,2511

Energía conformacional, E_T , de repulsión electrónica y nuclear, V_{ee} y V_{nn} , y energía monolectrónica en Kcal/mol, de la molécula de p-fluortolueno para distintos ángulos de torsión ϕ .

CH_3 está en el plano del grupo fenileno; la barrera calculada, 12,9 cal/mol, concuerda muy bien con la experimental, 13,82 cal/mol, {90}. Es de destacar la semejanza de estas magnitudes en las correspondientes de la molécula de tolueno.

La función potencial obtenida

$$V(\phi) = \frac{12,9}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

presenta un segundo término de periodicidad 12, positivo y muy pequeño, por lo cual se ha prescindido de él.

La barrera es de naturaleza atractiva, Tabla XX, co

mo era de esperar por la semejanza con el tolueno.

Las energías de interacción entre átomos no enlazados químicamente, Tabla XXI, aumenta al aumentar la energía potencial de torsión, particularmente observamos la interacción entre el grupo metilo y los H del fenileno: el valor de la suma de las energías es prácticamente el mismo que el de la barrera. Es interesante hacer notar la variación positiva de la energía del enlace C-CH₃ y su valor, aproximadamente doble de la barrera.

Los valores de la energía de resonancia, en Kcal/mol, para estos dos grupos, son:

		0°	15°	30°
E _R	C-CH ₃	-718,5296	-718,5185	-718,5073
[E _R	CH ₃ ..H fe	4,8529	4,8782	4,8910

Estos nos indican que ambos tienen el mismo sentido que la energía potencial, lo que parece indicar que constituyen una parte importante de la energía de interacción.

En este caso, las densidades electrónicas del grupo CH₃, Tabla XXII, disminuyen ligeramente en la posición de máxima energía potencial, en el tolueno permanece inalterada,

TABLA XXI

	Energía	Incremento de Energía	
	0°	$\Delta 0^{\circ}-15^{\circ}$	$\Delta 0^{\circ}-30^{\circ}$
$\{E_C (C_6H_4)$	-19801,6735	+0,0035	+0,0070
$\{E_H "$	-1127,0091	-0,0020	-0,0040
$\{E_F$	-17100,7583	-0,0007	-0,0012
$\{E_a (CH_3)$	-4156,7064	+0,0030	+0,0059
$\{E_{C-C} (C_6H_4)$	-5208,3503	-0,0053	-0,0105
$\{E_{C-H} "$	-1881,0499	-0,0051	-0,0101
$\{E_{C-F}$	-639,8429	+0,0002	+0,0004
$\{E_{C-H} (CH_3)$	-1409,8819	-0,0116	-0,0232
E_{C-CH_3}	-689,1529	+0,0133	+0,0266
$\{E_{CH_3..C} (C_6H_4)$	-1,7360	+0,0035	+0,0069
$\{E_{CH_3..H} "$	4,8325	+0,0074	+0,0147
$\{E_{CH_3..F}$	-0,0250	-0,0002	-0,0003
$\{E_{C..C} (C_6H_4)$	-10,1513	+0,0014	+0,0028
$\{E_{C..H} "$	23,2875	-0,0016	-0,0031
$\{E_{F..C} "$	17,7539	0,0	-0,0001
$\{E_{F..H} "$	1,0840	+0,00	+0,0004
$\{E_{H..H} "$	3,6725	0,0	0,0
$\{E_{H..H} (CH_3)$	10,6898	0,0	0,0
$\{E_A$	-42186,1474	+0,0043	+0,0085
$\{E_{A-B}$	-9828,2782	-0,0086	-0,0167
$\{E_{A..B}$	49,4081	+0,0107	+0,0212

Separación de la energía conformacional, en Kcal/mol, en términos monocéntricos y bicéntricos de la molécula de p-fluorotolueno para diferentes ángulos de torsión.

no había transferencia alguna de carga. El momento dipolar es mayor en la conformación de máxima energía potencial, Tabla XXIII.

TABLA XXII

Atomo n°	0°	30°
C1	3,9723	3,9723
C2	3,9937	3,9938
C3	4,0412	4,0409
C4	3,7851	3,7851
C5	4,0407	4,0409
C6	3,9938	3,9938
F7	7,2102	7,2102
H8	0,9994	0,9997
H9	0,9825	0,9825
H10	0,9826	0,9825
H11	1,0000	0,9997
C12	4,0170	4,0170
H13	0,9998	0,9968
H14	0,9909	0,9968
H15	0,9909	0,9879

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de p-fluortolueno para las conformaciones de máximo y mínimo de energía potencial.

TABLA XXIII

	x	y	z	T
$\mu(0)$	1,9439	-0,0574	0,0	1,9447
$\mu(30)$	1,9443	0,0	-0,0596	1,9452

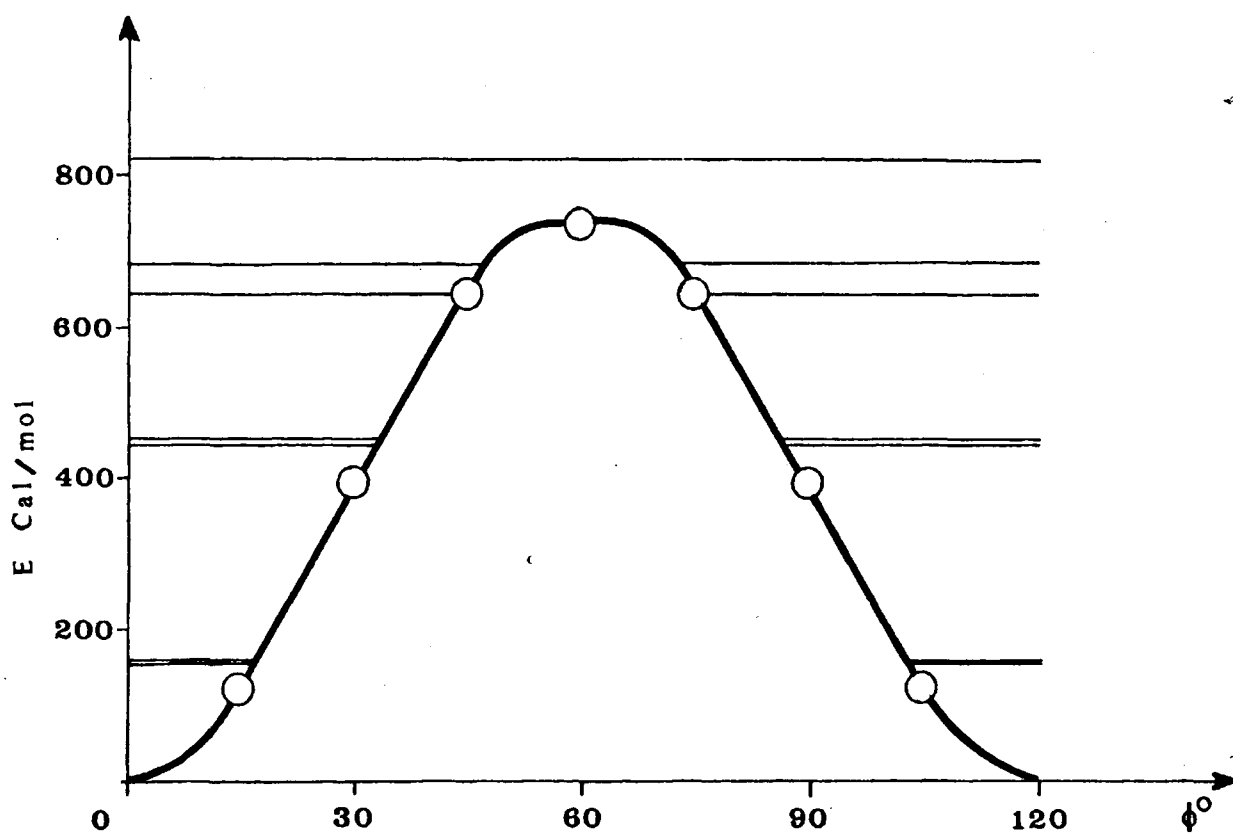
Momento dipolar y componentes, en Debyes, de la molécula de p-fluortolueno, para las conformaciones extremas.

d) o-clorotolueno.

Con objeto de hacer un estudio comparativo de las barreras de los derivados halogenados del tolueno, son importantes los derivados clorados a pesar de sólo haber encontrado datos experimentales de la barrera del p-clorotolueno.

El o-clorotolueno, en principio, debería presentar unas características semejantes al o-fluortolueno, veremos no obstante que no ocurren estas predicciones.

La barrera de rotación de 0,7347 Kcal/mol, fig. 12, es mucho mayor que la del correspondiente derivado fluorado y la conformación más estable, Tabla XXIV, la eclipsada, es diferente también, ya que en el o-clorotolueno el H del CH₃ está eclipsado con el Cl. La función que nos describe la ba



gfa potencial y niveles de rotación interna de la molécula
orotolueno.

Figura. 12

TABLA XXIV

ϕ°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	-44706,3877	108306,9677	129546,9192	-282560,2746
15	-44706,2674	108300,0512	129539,2545	-282545,5735
30	-44705,9926	108283,8952	129522,0706	-282511,9583
45	-44705,7457	108268,4745	129505,0221	-282479,2433
60	-44705,6529	108262,2927	129498,4965	-282466,4422

Energías conformacionales, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energía monolectrónica, en Kcal/mol, de la molécula de o-clorotolueno para diferentes ángulos de torsión ϕ .

rrera es la siguiente:

$$V(\phi) = \frac{734,7}{2} (1 - \cos 3\phi) + \frac{27,8}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

El segundo término es, en esta molécula, muy importante, describiendo una barrera con un valle de pendiente acusada y una cima más redonda.

La barrera es de tipo atractivo, Tabla XXIV, en oposición con el o-fluortolueno que presenta una barrera de tipo repulsivo, luego los tipos de interacciones del Fluor y el Cloro son diferentes en las dos moléculas.

El análisis de la energía en los componentes monocéntricos y bicéntricos, Tabla XXV, nos muestra una interacción, entre los átomos no enlazados químicamente, dominante, es decir, dicha interacción varía de la misma forma que el potencial. Si observamos la variación de la energía de interacción del CH_3 con el Cl encontramos como determinante, con un valor muy elevado con respecto a los demás términos. Los H del fenileno también interaccionan positivamente, pero en magnitud muy inferior a las anteriores. Dentro de la variación de las energías de enlace es de destacar la del C-CH_3 que tiene signo opuesto a la barrera.

Las energías de resonancia, en Kcal/mol, de los grupos citados:

	0°	30°	60°
$\sum E_R \text{ CH}_3 \dots \text{Cl}$	-5,4215	-3,3447	-1,7306
$\sum E_R \text{ CH}_3 \dots \text{H}(\text{C}_6\text{H}_4)$	2,5094	2,5474	2,5623
$E_R \text{ C-CH}_3$	-717,8735	-717,8993	-717,9394

Observamos que las tres varían en la misma forma que lo hacen la energía de interacción del grupo considerado.

El índice de Wiberg del enlace C-CH_3 aumenta en la conformación más inestable:

TABLA XXV

	Energía	Incremento de Energía	
	0°	$\Delta 0^\circ-30^\circ$	$\Delta 0^\circ-60^\circ$
$\sum E_C (C_6H_4)$	-19814,5425	-0,0962	-0,1924
$\sum E_H$ "	-1130,9565	+0,0615	+0,1301
E_{Cl}	-9943,0010	-0,5798	-1,0344
$\sum E_a (CH_3)$	-4153,0079	-0,1300	-0,2695
$\sum E_{C-C} (C_6H_4)$	-5183,9116	+0,1559	+0,3128
$\sum E_{C-H}$ "	-1878,9479	-0,1033	-0,1989
E_{C-Cl}	-515,6100	+0,1351	+0,2860
$\sum E_{C-H} (CH_3)$	-1407,2839	-0,7045	-1,2142
E_{C-CH_3}	-688,4709	-0,0220	-0,0612
$\sum E_{CH_3..C} (C_6H_4)$	-2,6495	-0,0431	-0,1064
$\sum E_{CH_3..H}$ "	2,3897	+0,0931	+0,1728
$\sum E_{CH_3..Cl}$	-5,2966	+1,6863	+3,0278
$\sum E_{C..C} (C_6H_4)$	-13,0087	-0,0404	-0,0827
$\sum E_{C..H}$ "	24,6234	+0,0420	+0,0885
$\sum E_{C..Cl}$ "	-13,5530	-0,0599	-0,1220
$\sum E_{Cl..H}$ "	0,9970	-0,0095	-0,0181
$\sum E_{H..H}$ "	5,4401	-0,0015	-0,0030
$\sum E_{H..H} (CH_3)$	10,4027	+0,0115	+0,0197
$\sum E_A$	-35041,5080	-0,7445	-1,3662
$\sum E_{A-B}$	-9674,2244	-0,5389	-0,8756
$\sum E_{A..B}$	9,3448	+1,6784	+2,9765

Separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de o-clorotolueno para diferentes ángulos de rotación.

	0°	60°
WC - CH ₃	1,0345	1,0347

Las densidades electrónicas, Tabla XXVI, del CH₃ aumentan en la conformación de más alta energía potencial, y la del átomo de Cl disminuye. El momento dipolar, Tabla XXVII, es menor en la conformación de 60°.

TABLA XXVI

Atomo n°	0°	60°
C1	3,9455	3,9456
C2	3,9368	3,9373
C3	3,9805	3,9801
C4	4,0044	4,0047
C5	3,9811	3,9811
C6	4,0132	4,0130
Cl7	7,1735	7,1722
H8	0,9898	0,9898
H9	0,9984	0,9984
H10	1,0008	1,0007
H11	0,9990	0,9983
Cl12	4,0204	4,0178
H13	0,9832	0,9810
H14	0,9867	0,9989
H15	0,9867	0,9810

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de o-clorotolueno para las conformaciones de máximo y mínimo de energía potencial.

TABLA XXVII

	X	Y	Z	T
$\mu(0)$	-0,7326	-2,6621	0	2,7611
$\mu(60)$	-0,7782	-2,4897	0	2,6085

Momento dipolar y componenetes, en Debyes, de la molécula de o-clorotolueno para las conformaciones extremas.

e) Meta clorotelueno.

La molécula de m-clorotolueno presentará unas características muy semejantes al correspondiente derivado fluorado debido a que el átomo de Cl se encuentra en una posición más distante al grupo CH_3 que el derivado en orto, y por tanto, como vimos anteriormente, las interacciones del sustituyente y el rotor deben de ser menores por estar apantallado por los H del fenileno, cosa que no ocurre en los derivados sustituidos en orto.

La conformación más estable, la eclipsada, con el H del grupo CH_3 apuntando hacia el Cl, Tabla XXVIII, teniendo un segundo mínimo en la posición eclipsada opuesta, es decir, a un ángulo de rotación de 60° . La altura máxima de la curva de potencial, 0,020 6 Kcal/mol, es un poco mayor que en el

TABLA XXVIII

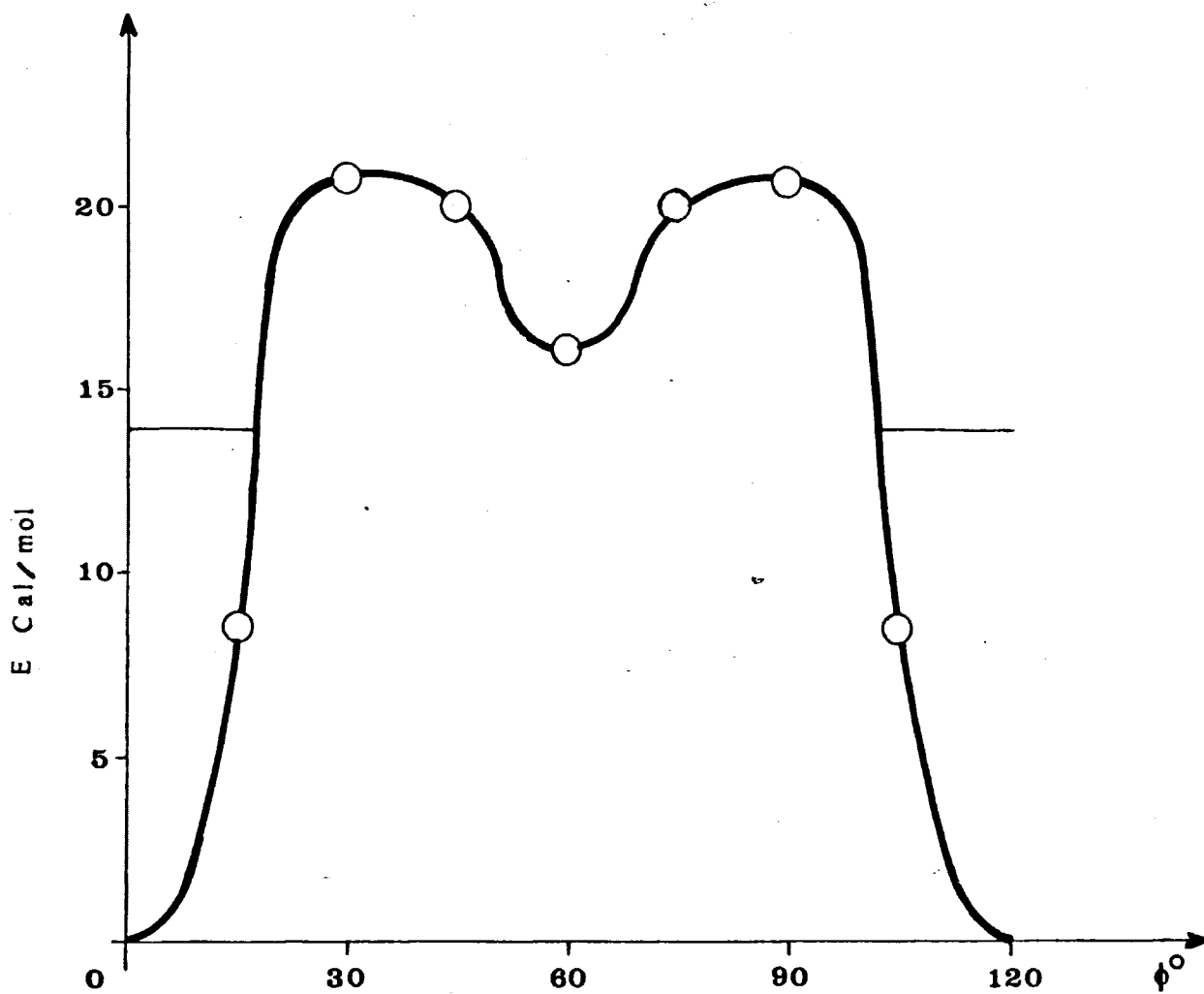
ϕ°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	-44703,6850	106671,5039	127884,5638	-279259,7527
15	-44703,6765	106671,3065	127885,6214	-279260,6044
30	-44703,6644	106670,9188	127885,1324	-279259,7157
45	-44703,6650	106670,6594	127884,7896	-279259,1141
60	-44703,6690	106670,5888	127884,6899	-279258,9477

Energía conformacional, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energía monoelectrónica, $T + V_{ne}$, en Kcal/mol, de la molécula de m-clorotolueno para distintos ángulos de torsión.

m-fluortolueno, fig. 13, sin embargo el pozo secundario a 60° es menos profundo, lo que puede indicar unas interacciones mayores entre el sustituyente y el rotor. En efecto, como vimos en los derivados en orto, las interacciones son mayores en el o-clorotolueno. La función que describe la curva de energía potencial:

$$V(\phi) = \frac{15,9}{2} (1 - \cos 3\phi) + \frac{12,6}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

tiene dos términos de peso muy parecidos, poco común en las funciones potenciales usuales, como consecuencia de la existencia de un pozo secundario a 60° .



energía potencial y niveles de rotación interna de la molécula
m-Clorotolueno.

Figura 13

Esta barrera no es de tipo atractivo totalmente, Tabla XXVIII, como pudiera preverse a partir de los resultados expuestos anteriormente, ya que las fuerzas atractivas hasta un ángulo de 15° se hacen más estables y luego aumentan de la misma forma que la barrera, es decir, hasta la posición de 15° es una barrera de tipo repulsivo y a partir de ésta atractivo. Sin embargo las repulsiones que aumentan son las electrónicas y las nucleares disminuyen.

La separación monocéntrica y bicéntrica de la energía, Tabla XXIX, nos muestra que las interacciones entre los átomos no enlazados químicamente son las responsables de la barrera. En particular, las interacciones entre los H del grupo metilo y los H del anillo, que como en el m-fluortolueno y con igual valor, sigue la forma de la curva de energía potencial de rotación. Hay que destacar las interacciones entre el CH_3 y los C del fenileno, ya que son mayores que las anteriores pero no siguen la barrera: aumentan continuamente hasta 60° . Sin embargo, las interacciones entre el CH_3 y el Cl son de signo contrario a la barrera, esto se podía prever por la semejanza con el m-fluortolueno.

Es interesante observar las variaciones de la energía del enlace C-CH_3 ya que, a pesar de estar en un grupo que

TABLA XXIX

	Energía 0°	Incremento de Energía	
		$\Delta 0^{\circ}-30^{\circ}$	$\Delta 0^{\circ}-60^{\circ}$
$\{E_C (C_6H_4)$	-19814,4384	-0,0975	-0,0961
$\{E_H "$	-1129,1975	+0,0016	+0,0069
E_{Cl}	-9944,7403	+0,0388	+0,0264
$\{E_a (CH_3)$	-4155,5325	+0,0202	+0,0164
$\{E_{C-C} (C_6H_4)$	-5184,2961	-0,0409	-0,0503
$\{E_{C-H} "$	-1879,5809	+0,0094	+0,0095
E_{C-Cl}	-514,1431	+0,0338	+0,0403
$\{E_{C-H} (CH_3)$	-1409,8728	-0,0259	-0,0073
E_{C-CH_3}	-689,2186	+0,0319	+0,0117
$\{E_{CH_3..C} (C_6H_4)$	-2,1862	+0,0205	+0,0279
$\{E_{CH_3..H} "$	4,9016	+0,0176	+0,0070
$\{E_{CH_3..Cl}$	-0,1293	-0,0090	-0,0169
$\{E_{C..C} (C_6H_4)$	-12,8398	+0,0215	+0,0184
$\{E_{C..H} "$	25,2273	-0,0179	-0,0278
$\{E_{Cl..C} "$	-14,0691	+0,0351	+0,0489
$\{E_{Cl..H} "$	2,2601	+0,0032	+0,0065
$\{E_{H..H} "$	3,6133	+0,0047	+0,0035
$\{E_{H..H} (CH_3)$	10,5505	-0,0007	-0,0018
$\{E_A$	-35043,9088	-0,0369	-0,0464
$\{E_{A-B}$	-9677,1116	-0,0106	+0,0038
$\{E_{A..B}$	17,3345	+0,0690	+0,0596

Separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de m-clorotolueno para distintos ángulos de torsión.

tiene signo negativo, sigue también la curva de la barrera de rotación.

La energía de resonancia, en Kcal/mol, de estos dos grupos:

	0°	30°	60°
E_R C-CH ₃	-718,5674	-718,5402	-718,5563
E_R CH ₃ ..H fen.	4,9133	4,9401	4,9168

sigue una variación parecida a la de la energía de interacción.

Las densidades electrónicas, del grupo CH₃, Tabla XXX, son menores en la posición de 0°, aumentando hasta la de 30° y manteniéndose constante hasta 60°.

El momento dipolar disminuye progresivamente, Tabla XXXI, al aumentar el ángulo de rotación.

TABLA XXX

Atomo n°	0°	30°	60°
C1	3,9538	3,9537	3,9537
C2	4,0062	4,0058	4,0059
C3	3,9122	3,9114	3,9112
C4	3,9974	3,9975	3,9976
C5	3,9873	3,9879	3,9880
C6	4,0063	4,0067	4,0066
C17	7,1674	7,1676	7,1676
H8	0,9890	0,9894	0,9897
H9	0,9891	0,9891	0,9891
H10	0,9988	0,9988	0,9987
H11	1,0005	1,0002	0,9998
C12	4,0196	4,0197	4,0198
H13	0,9971	0,9938	0,9874
H14	0,9876	0,9943	0,9975
H15	0,9876	0,9843	0,9874

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula del m-clorotolueno para tres de las conformaciones.

TABLA XXXI

	x	y	z	T
$\mu(0^\circ)$	1,3327	-2,5604	0,0	2,8865
$\mu(30^\circ)$	1,3339	-2,4923	-0,0648	2,8276
$\mu(60^\circ)$	1,3341	-2,4313	0,0	2,7733

Momento dipolar y componentes, en Debyes, de la molécula de m-clorotolueno para tres de las conformaciones

f) Para clorotolueno

Esta molécula, como la correspondiente de la serie fluorada, es extraordinariamente parecida a la molécula de tolueno, ya que las interacciones del sustituyente en la posición para son prácticamente despreciables.

La conformación más estable, la eclipsada, Tabla XXXII, es la misma que la del tolueno y el p-fluortolueno; la barrera, 0,0127 Kcal/mol, y la función potencial:

$$V(\phi) = \frac{12,7}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

son practicamente las mismas que las del tolueno. El valor experimental, 13,93 cal/mol, {91}, de la barrera concuerda muy bien, como en los casos anteriores parecidos a éste, con el calculado por el método CNDO/2.

Como podía suponerse es una barrera de tipo atractivo, Tabla XXXII, tanto por la conformación más estable como por la similitud con el tolueno y p-fluortolueno.

La separación monocéntrica y bicéntrica de la energía, Tabla XXXIII, nos indica que la energía de los átomos no enlazados químicamente varía con el mismo signo que la barrera. Dentro de esta la interacción entre el rotor y los H del fenilo, tiene practicamente el mismo valor que la barre-

TABLA XXXII

ϕ	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0°	-44703,9059	106381,8258	127596,6980	-278682,4298
15°	-44703,8996	106381,7627	127596,5030	-278682,1653
30°	-44703,8932	106381,6988	127596,3072	-278681,8992

Energía conformacional, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energía monoelectrónica, $T+V_{ne}$, de la molécula de p-clorotolueno para diferentes ángulos de torsión, ϕ

ra, 14,5 cal/mol. Como en los casos anteriores, y subrayando lo dicho al principio de esta apartado, las interacciones del cloro con el rotor son despreciables. Hay que tener en cuenta también, por su vinculación al giro, el enlace C-CH₃ que varía de igual forma que la barrera.

La energía de resonancia, en Kcal/mol, de estos dos grupos:

	0°	15°	30°
E_R C-CH ₃	-718,8403	-718,8296	-718,8190
E_R CH ₃ ..H(C ₆ H ₄)	4,8532	4,8659	4,8785

nos presenta, para ambos grupos, un incremento positivo comparable a la energía de interacción.

TABLA XXXIII

	Energía	Incremento de Energía	
	0°	$\Delta 0^{\circ}-15^{\circ}$	$\Delta 0^{\circ}-30^{\circ}$
$\{E_C (C_6H_4)$	-19814,8071	+0,0049	+0,0087
$\{E_H "$	-1128,8741	-0,0015	-0,0044
E_{Cl}	-9944,4865	+0,0001	+0,0002
$\{E_a (CH_3)$	-4155,5854	+0,0030	+0,0059
$\{E_{C-C} (C_6H_4)$	-5183,7122	-0,0050	-0,0101
$\{E_{C-H} "$	-1879,1274	-0,0048	-0,0097
E_{C-Cl}	-514,6163	-0,0002	-0,0004
$\{E_{C-H} (CH_3)$	-1409,5156	-0,0112	-0,0225
E_{C-CH_3}	-689,7003	+0,0127	+0,0255
$\{E_{CH_3..C} (C_6H_4)$	-2,3746	+0,0033	+0,0066
$\{E_{CH_3..H} "$	4,8320	+0,0073	+0,0145
$\{E_{CH_3..Cl}$	-0,1049	-0,0001	-0,0003
$\{E_{C..C} (C_6H_4)$	-12,8832	+0,0014	+0,0028
$\{E_{C..H} "$	24,9984	-0,0016	-0,0032
$\{E_{Cl..C} "$	-14,2582	0,0	-0,0001
$\{E_{Cl..H} "$	2,1980	+0,0002	+0,0004
$\{E_{H..H} "$	3,6169	0,0	-0,0001
$\{E_{H..H} (CH_3)$	10,5071	0,0	0,0
$\{E_A$	-35043,7654	+0,0046	+0,0092
$\{E_{A-B}$	-9676,6720	-0,0085	-0,0171
$\{E_{A..B}$	16,5315	+0,0103	+0,0206

Separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de p-clorotolueno para distintos ángulos de torsión.

En este caso, se observa una variación de las densidades electrónicas del grupo CH_3 , Tabla XXXIV: la conformación más inestable, a 30° , presenta un ligero aumento de la densidad electrónica.

El momento dipolar, Tabla XXXV, es mayor en el conformero de 30° .

TABLA XXXIV

Atomo n°	0°	30°
C1	3,9480	3,9480
C2	4,0123	4,0125
C3	3,9810	3,9809
C4	3,9276	3,9276
C5	3,9808	3,9809
C6	4,0126	4,0125
C17	7,1695	7,1695
H8	0,9980	0,9983
H9	0,9894	0,9894
H10	0,9894	0,9894
H11	0,9987	0,9983
C12	4,0211	4,0211
H13	0,9976	0,9941
H14	0,9870	0,9941
H15	0,9870	0,9835

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de p-clorotolueno para las conformaciones extremas.

TABLA XXXV

	x	y	z	T
$\mu(0)$	2,4839	-0,0625	0,0	2,4847
$\mu(30)$	2,4844	0,0	-0,0692	2,4853

Momento dipolar y componentes, en Debyes, de la molécula de p-clorotolueno para las conformaciones extremas.

3. Picolinas

La barrera de rotación de los derivados metilados de la piridina está estudiada experimentalmente por métodos termodinámicos y por espectroscopía de microondas. Los primeros no aportan prácticamente nada al estudio de estos compuestos ya que para la α y β picolinas le consideran una barrera de rotación muy pequeña pero superior al tolueno, {92} {93}, {94}. Sin embargo los datos de espectroscopía de microondas aportan valores más precisos aunque no se ha encontrado el valor de la barrera para la β -picolina en la bibliografía.

a) Alfa picolina.

Esta molécula en principio debería presentar unas características diferentes de las moléculas estudiadas ante

riormente por el defecto de un átomo de hidrógeno en el anillo, es decir, se puede esperar que tenga una barrera más baja que el o-fluortolueno. Se encuentra que el conformero más estable es aquél que presenta un H del metilo en el mismo plano que el anillo y eclipsado con el N, Tabla XXXVI. La barrera calculada de 0,0921 Kcal/mol, vale practicamente un tercio de la encontrada experimentalmente por la técnica de microondas, $258,4 \pm 0,1$ cal/mol, {95}. La función potencial que describe la barrera:

$$V(\phi) = \frac{92,1}{2} (1 - \cos 3\phi) + \frac{13,7}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

tienen el segundo término del 10% del de la barrera y positivo; el valor experimental, $V_6 = -11,8$ cal/mol, {95}, no concuerda bien.

Es una barrera de naturaleza repulsiva, Tabla XXXVI, que está de acuerdo con la conformación más estable, es decir, al ir hacia el conformero del H del grupo CH_3 eclipsado con el H10 del grupo piridilo las fuerzas monoeléctricas se hacen más estables.

La variación de la energía de los átomos no enlazados químicamente, Tabla XXXVII, es positiva, aunque no difiere mucho de los incrementos de las energías monoatómicas.

TABLA XXXVI

ϕ°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	-37387,2429	87214,6697	104033,9902	-228635,9029
15	-37387,2225	87215,3026	104034,7282	-228637,2534
30	-37387,1832	87216,8808	104036,5182	-228640,5822
45	-37387,1575	87218,5350	104038,5233	-228644,2159
60	-37387,1508	87219,2422	104039,3494	-228645,7425

Energías conformacionales, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energías conformacionales, $T+V_{ne}$, de la molécula de α -picolina para distintos ángulos de torsión, ϕ .

Sin embargo, son interesantes las interacciones del CH_3 con el N de valor, 78,3 cal/mol, muy cercano al de la barrera teórica; las interacciones del metilo con los H del anillo son también importantes: de los mayores valores de los incrementos. En el caso de la energía del enlace C-CH_3 es más negativa con la barrera.

Las energías de resonancia, en Kcal/mol, de estos grupos:

TABLA XXXVII

	Energía 0°	Incremento de Energía	
		$\Delta 0^\circ-30^\circ$	$\Delta 0^\circ-60^\circ$
$\{E_C$ piri.	-16503,0190	-0,0606	-0,1316
$\{E_H$ "	-1136,3529	+0,0229	+0,0502
E_N	-6491,5089	+0,1579	+0,3148
$\{E_a$ (CH ₃)	-4155,2521	-0,0120	-0,0317
$\{E_{C-C}$ piri.	-3503,8768	+0,1591	+0,3268
$\{E_{C-N}$ "	-1657,4679	-0,2108	-0,4046
$\{E_{C-H}$ "	-1881,4156	-0,1286	-0,2486
$\{E_{C-H}$ (CH ₃)	-1408,6538	+0,0790	+0,1939
E_{C-CH_3}	-697,5806	-0,1428	-0,3299
$\{E_{CH_3..C}$ piri.	-3,8166	-0,0286	-0,0608
$\{E_{CH_3..H}$ "	2,2034	+0,1399	+0,2671
$\{E_{CH_3..N}$ "	7,8403	+0,0494	+0,0783
$\{E_{C..C}$ piri.	-11,7780	+0,0564	+0,1122
$\{E_{C..N}$ "	8,8624	-0,0668	-0,1374
$\{E_{C..H}$ "	23,6113	+0,0390	+0,0866
$\{E_{N..H}$ "	5,3470	+0,0179	+0,0354
$\{E_{H..H}$ "	5,5231	-0,0022	-0,0044
$\{E_{H..H}$ CH ₃	10,0918	-0,0121	-0,0239
$\{E_A$	-28286,1329	+0,1081	+0,2016
$\{E_{A-B}$	-9148,9948	-0,2441	-0,4625
$\{E_{A..B}$	47,8848	+0,1957	+0,3530

Separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de α -picolina para distintos ángulos de torsión.

	0°	30°	60°
$E_R \text{ CH}_3 \dots \text{H}(\text{C}_5\text{NH}_4)$	2,2566	2,3361	2,3910
$E_R \text{ CH}_3 \dots \text{N}(\text{C}_5\text{NH}_4)$	8,4964	8,6043	8,6929

aumentan de igual forma que la energía de interacción y con valores superiores.

El índice de Wiberg para el enlace C-CH₃

	0°	30°	60°
W C-CH ₃	1,0425	1,0429	1,0433

aumenta en la posición de máximo de energía potencial, lo que indica que este enlace es más estable.

La densidad electrónica del N aumenta en la conformación de más alta energía potencial, Tabla XXXVIII, sin embargo la del CH₃ disminuye ligeramente.

El momento dipolar de la molécula es menor en la configuración de más alta energía potencial, Tabla XXXIX.

TABLA XXXVIII

Atomo n°	0°	60°
C1	3,8771	3,8771
N2	5,1728	5,1738
C3	3,9108	3,9103
C4	4,0305	4,0307
C5	3,9552	3,9552
C6	4,0392	4,0390
H7	1,0065	1,0066
H8	1,0027	1,0027
H9	1,0087	1,0087
H10	1,0027	1,0023

C11	4,0341	4,0343
H12	0,9906	0,9829
H13	0,9845	0,9935
H14	0,9845	0,9829

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de α -picolina para las conformaciones extremas.

TABLA XXXIX

	x	y	z	T
$\mu(0)$	-0,7706	-1,9747	0,0	2,1198
$\mu(60)$	-0,7680	-1,8716	0,0	2,0230

Momento dipolar y componentes, en Debyes, de la molécula de α -picolina para las conformaciones extremas.

b) Beta picolina.

La molécula de β -picolina tiene la misma simetría que los derivados meta halogenados estudiados anteriormente, con lo cual y por tener periodicidad tres, debe tener una barrera superior a la molécula de tolueno, sin embargo, y como veremos, la barrera encontrada es muy superior a la de los derivados meta halogenados.

La configuración eclipsada, con un H del CH_3 del mismo lado que el N, es la más estable, Tabla XL. La barrera de rotación, 0,1008 Kcal/mol, es superior a la de la alfa picolina y cinco veces mayor la del m-clorotolueno. La función potencial de la barrera:

$$V(\phi) = \frac{100,8}{2} (1 - \cos 3\phi) + \frac{13,3}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

presenta, como en el caso anterior, un segundo término positivo y del 10% del primero, además este término es muy parecido al encontrado en la α -picolina y en los derivados meta halogenados.

Esta barrera tiene la particularidad de ser atractiva y repulsiva a la vez, es decir, es atractiva hasta un ángulo de 30° , o sea la conformación alternada, a partir de este punto es una barrera de tipo repulsivo, Tabla XL, fig. 14.

TABLA XL

ϕ°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	-37383,6477	87278,6914	104061,1481	-228723,4874
15	-37383,6263	87278,6364	104060,9462	-228723,2090
30	-37383,5840	87278,5932	104060,8607	-228723,0380
45	-37383,5550	87278,6794	104060,9178	-228723,1522
60	-37383,5469	87278,7522	104060,9825	-228723,2816

Energía conformacional, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energía monoelectrónica, $T+V_{ne}$, de la molécula de β -picolina.

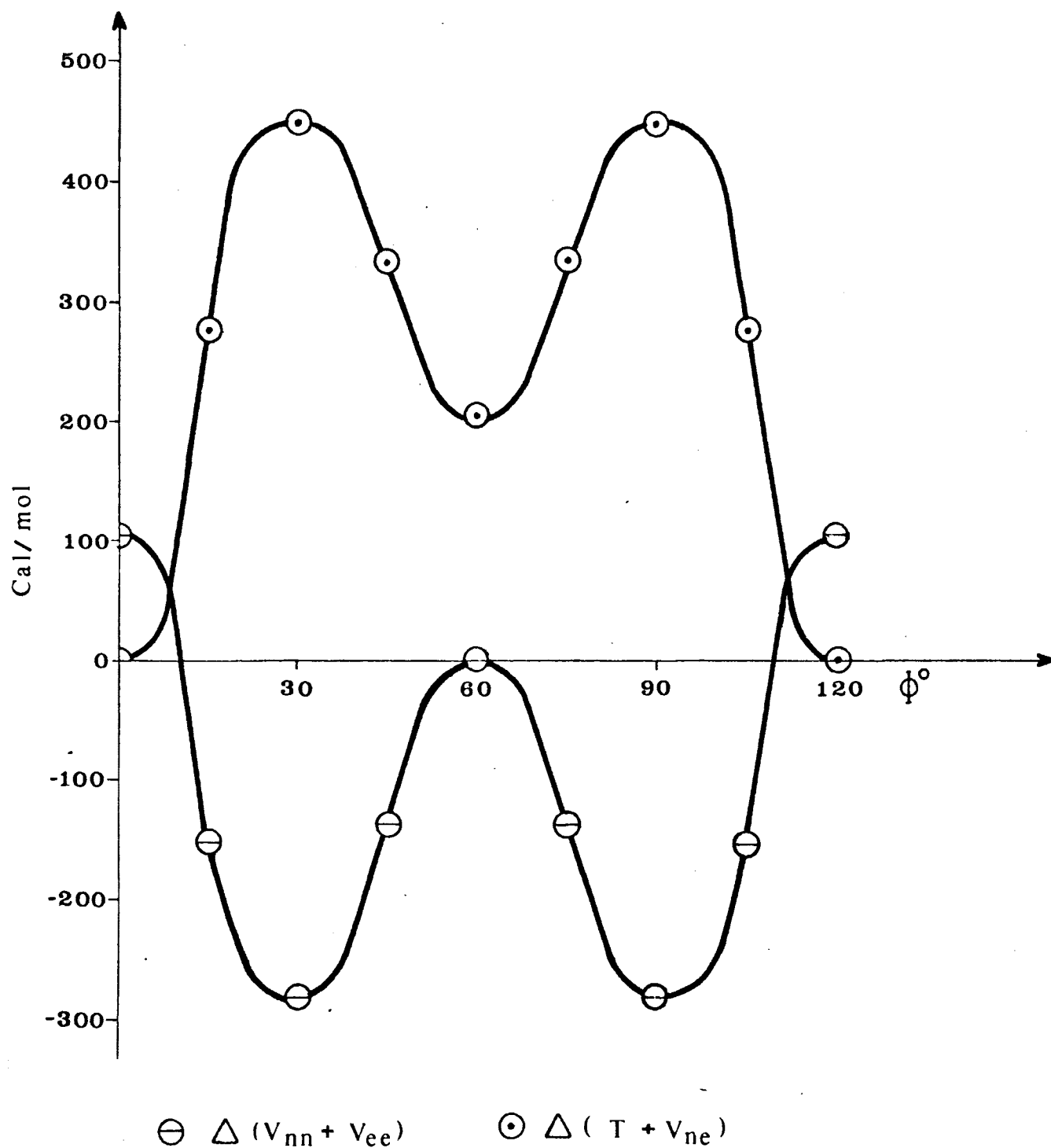
Hay que tener en cuenta, aunque no se observa en los otros casos, que la conformación alternada coincide con el máximo de las barreras de periodicidad seis, estudiadas anteriormente (derivados para halogenados y tolueno), siendo barreras de tipo atractivo. En el presente caso, cuando el ángulo de giro pase de 30° , aumentan las fuerzas de tipo repulsivo, ya que tiende a una segunda conformación eclipsada produciéndose el efecto inverso.

La energía de interacción de los átomos no enlazados químicamente, Tabla XLI, aumenta de la misma forma que la energía potencial de torsión. Dentro de este grupo podemos

TABLA XLI

	Energía	Incremento de Energía	
	0°	Δ0-30°	Δ0-60°
$\{E_C$ piri.	-16507,8663	+0,0076	+0,0001
$\{E_H$ "	-1136,1912	-0,0073	-0,0060
E_N "	-6486,1504	+0,0096	+0,0193
$\{E_a$ (CH ₃)	-4157,0137	-0,0002	-0,0119
$\{E_{C-C}$ piri.	-3486,5494	+0,1438	+0,3059
$\{E_{C-N}$ "	-1671,6117	-0,1595	-0,3190
$\{E_{C-H}$ "	-1887,7291	-0,0399	-0,0568
$\{E_{C-H}$ (CH ₃)	-1410,1364	-0,0499	-0,0527
E_{C-CH_3}	-687,4767	+0,0573	+0,0604
$\{E_{CH_3..C}$ piri.	-1,5357	+0,0608	+0,1085
$\{E_{CH_3..H}$ "	4,6582	+0,0481	+0,0644
$\{E_{CH_3..N}$ "	-1,4118	+0,0039	+0,0084
$\{E_{C..C}$ piri.	-12,6246	-0,0270	-0,0594
$\{E_{C..N}$ "	8,2225	+0,0266	+0,0542
$\{E_{C..H}$ "	19,6244	-0,0001	-0,0066
$\{E_{N..H}$ "	15,8307	-0,0051	-0,0114
$\{E_{H..H}$ "	3,5758	-0,0013	-0,0027
$\{E_{H..H}$ (CH ₃)	10,7378	-0,0036	-0,0072
$\{E_A$	-28287,2216	+0,0096	+0,0014
$\{E_{A-B}$	-9143,5034	-0,0482	-0,0621
$\{E_{A..B}$	47,0774	+0,1023	+0,1616

Separación monocéntrica y bicéntrica de la Energía conformacional, en Kcal/mol, de la molécula de beta picolina para distintos ángulos de torsión.



Variaciòn de las energías repulsivas y atractivas, en cal/mol, en funciòn del àngulo de rotaciòn de la β -picolina.

Figura 14

observar las interacciones del CH_3 con los distintos grupos atómicos del anillo encontrando que la energía de interacción con los C del grupo piridilo, 108,5 cal/mol, reproduce practicamente la energía de la barrera. Son también de signo positivo las interacciones del CH_3 con los H del anillo, aunque inferiores a las anteriores. La variación de la energía del enlace C- CH_3 es positiva y parecida a éstas últimas.

Es interesante ver, en este caso, las interacciones del CH_3 con el N, éstas son de signo positivo, aunque muy pequeñas. Si observamos las interacciones del sustituyente en los derivados meta halogenados, Tablas XVII y XXIX, podemos ver que tienen signo negativo. Pudiera ser ésta una causa de que la β -picolina tenga una barrera mayor que los derivados meta halogenados del tolueno.

La energía de resonancia, en Kcal/mol, de estos grupos

	0°	30°	60°
$E_R \text{ CH}_3\text{-C}$	-717,1740	-717,1258	-717,1233
$E_R \text{ CH}_3\text{..H piri.}$	4,6108	4,6743	4,6726
$E_R \text{ CH}_3\text{..C "}$	-9,1413	-9,0972	-9,0612
$E_R \text{ CH}_3\text{..N "}$	-0,9317	-0,9165	-0,9016

aumenta de la misma forma que la barrera, sólo la energía de resonancia de las interacciones del CH_3 con los H del anillo se mantiene practicamente constante desde 30° a 60° .

Las densidades electrónicas del grupo metilo aumentan ligeramente, Tabla XLII, en este caso las densidades del átomo de C del CH_3 aumentan, no ocurriendo así en los otros casos, y la del N disminuye.

El momento dipolar, Tabla XLIII, disminuye en la conformación de máxima energía potencial.

TABLA XLII

Atomo n°	0°	30°	60°
C1	3,9803	3,9803	3,9803
C2	3,9344	3,9344	3,9344
N3	5,1453	5,1451	5,1449
C4	3,9261	3,9262	3,9263
C5	4,0140	4,0141	4,0142
C6	3,9796	3,9796	3,9795
H7	1,0040	1,0044	1,0047
H8	1,0054	1,0054	1,0054
H9	1,0023	1,0022	1,0022
H10	1,0079	1,0076	1,0073
C11	4,0160	4,0161	4,0162
H12	1,0013	0,9982	0,9919
H13	0,9917	0,9978	1,0080
H14	0,9917	0,9887	0,9919

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de β -picolina para tres de las conformaciones.

TABLA XLIII

	x	y	z	T
$\mu(0)$	1,2606	-1,9246	0,0	2,3007
$\mu(30)$	1,2618	-1,8665	-0,0631	2,2539
$\mu(60)$	1,2621	-1,8084	0,0	2,2053

Momento dipolar y componentes, en Debyes, de la molécula de β -picolina para tres de las conformaciones.

d) Gamma picolina.

La molécula de γ -picolina es muy parecida a las moléculas de tolueno y derivados para halogenados del tolueno, ya que, como vimos, en estos últimos los sustituyentes tenían poca influencia sobre la barrera y daban valores de ésta practicamente iguales a la del tolueno.

El conformero más estable, Tabla XLIV, es aquél de ángulo de rotación $\phi = 0$, es decir, el del CH_3 eclipsado con el anillo. La barrera calculada, 0,0117 Kcal/mol, concuerda muy bien con los datos experimentales, obtenidos por espectroscopía de microondas, 13,56 cal/mol, {96}. La función potencial de esta barrera:

$$V(\phi) = \frac{11,7}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

tiene un segundo término despreciable.

Como vemos todas estas magnitudes son practicamente iguales a las de las moléculas de barreras semejantes a ésta.

La barrera es de tipo atractivo, Tabla XLIV, como ya podíamos prever, por los datos anteriores.

TABLA XLIV

ϕ°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	-37384,1065	87278,0569	104072,3968	-228734,5603
15	-37384,1006	87277,9930	104072,0758	-228734,1696
30	-37384,0948	87277,9283	104072,0053	-228734,0284

Energía conformacional, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energía monoeléctronica, $T+V_{ne}$, de la molécula de γ -picolina para distintos ángulos de torsión, ϕ .

La separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, Tabla XLV, determina que la energía que aumenta de la misma forma que el potencial de torsión es la de los átomos no enlazados químicamente. Concretamente la de las interacciones del CH_3 con los H del grupo piridilo, y con igual valor que en los casos anteriores. La energía del enlace $C-CH_3$ aumenta de igual forma que en el caso del tolueno.

TABLA XLV

	Energía	Incremento de Energía	
	0°	$\Delta 0^\circ-15^\circ$	$\Delta 0^\circ-30^\circ$
$\{E_C$ piri.	-16504,9005	+0,0041	+0,0082
$\{E_H$ "	-1135,9847	-0,0022	-0,0045
$\{E_N$ "	-6488,0933	-0,0003	-0,0007
$\{E_a$ (CH ₃)	-4156,5222	+0,0030	+0,0061
$\{E_{C-C}$ piri.	-3490,9622	-0,0057	-0,0115
$\{E_{C-N}$ "	-1669,4897	+0,0011	+0,0023
$\{E_{C-H}$ "	-1888,2754	-0,0047	-0,0094
$\{E_{C-H}$ (CH ₃)	-1409,3415	-0,0109	-0,0218
E_{C-CH_3}	-688,8562	+0,0121	+0,0243
$\{E_{CH_3..C}$ piri	-2,3482	+0,0026	+0,0053
$\{E_{CH_3..H}$ "	5,1923	+0,0070	+0,0141
$\{E_{CH_3..N}$ "	-0,4887	-0,0001	-0,0002
$\{E_{C-C}$ piri	-10,9553	+0,0014	+0,0029
$\{E_{C..N}$ "	8,2248	-0,0002	-0,0004
$\{E_{C..H}$ "	20,9654	-0,0018	-0,0036
$\{E_{N..H}$ "	13,9717	+0,0002	+0,0005
$\{E_{H..H}$ "	3,2835	0,0	+0,0001
$\{E_{H..H}$ (CH ₃)	10,4739	0,0	0,0
$\{E_A$	-28285,5008	+0,0045	+0,0090
$\{E_{A-B}$	-9146,9252	-0,0080	-0,0161
$\{E_{A..B}$	48,3195	+0,0094	+0,0189

Separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de γ -picolina para distintos ángulos de torsión.

Las energías de resonancia, en Kcal/mol, de los grupos mencionados en el párrafo anterior:

	0°	15°	30°
E_R C-CH ₃	-717,9995	-717,9894	-717,9793
E_R CH ₃ ..H piri.	5,2907	5,3034	5,3162

también lo hace de igual forma que en el tolueno.

Las densidades electrónicas del grupo CH₃, Tabla XLVI, aumenta ligeramente en la posición del máximo de energía potencial y en esta misma posición el momento dipolar es mayor, Tabla XLVII.

TABLA XLVI

Atomo n°	0°	30°
C1	3,9253	3,9253
C2	4,0385	4,0386
C3	3,9103	3,9103
N4	5,1608	5,1608
C5	3,9103	3,9103
C6	4,0388	3,0386
H7	1,0023	1,0027
H8	1,0064	1,0064
H9	1,0064	1,0064
H10	1,0031	1,0027
C11	4,0250	4,0250
H12	0,9986	0,9948
H13	0,9870	0,9948
H14	0,9870	0,9831

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de γ -picolina para las conformaciones extremas.

TABLA XLVII

	x	y	z	T
$\mu(0)$	2,4676	-0,0674	0,0	2,4685
$\mu(30)$	2,4681	0,0	-0,7770	2,4693

Momento dipolar y componentes, en Debyes, de la molécula de γ -picolina para las conformaciones extremas.

4. Fenil silano.

Esta molécula se ha estudiado, con objeto de comparar con los resultados obtenidos con el tolueno y moléculas semejantes. Las diferencias con las moléculas anteriores consisten en el átomo central del rotor y en la geometría empleada para los enlaces Si-H y C-Si.

No se poseen resultados experimentales muy definidos. Medidas de espectroscopía infrarroja prevén una barrera inferior a 0,1 Kcal/mol, sin precisar la conformación preferida {97}.

La conformación teórica más estable es la alternada, Tabla XLVIII, primera de este tipo que observamos en las moléculas estudiadas en este trabajo. La barrera de rotación, 0,0095 Kcal/mol, es más baja que la del tolueno. Esto sin em

bargo es lógico si consideramos 2 puntos importantes: La semejanza con las moléculas estudiadas anteriormente que parece conducir a una barrera del mismo orden; y en segundo lugar, la comparación entre el etano y metil silano, en los que la barrera de este último es menor.

La función potencial de la barrera de esta molécula:

$$V(\phi) = 9,5 - \frac{9,5}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

La constante de esta función, como en el caso del o-fluortolueno, es para respetar el origen de coordenadas elegido.

Es una barrera de tipo repulsivo, Tabla XLVIII, como podemos deducir por el hecho de que la conformación más estable sea la alternada.

La energía de interacción de los átomos no enlazados químicamente, Tabla XLIX, aumenta con el signo de la barrera. La energía de interacción del CH_3 con los C del fenilo parece ser el grupo responsable de la barrera, el valor es, además, el más alto de todos los calculados. Las interacciones del CH_3 con los H aunque positivas, no son significativas. La variación de la energía del enlace C-SiH_3 es negativa.

TABLA XLVIII

ϕ°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	-33113,8549	82962,6472	96242,6227	-212319,1249
10	-33113,8573	82962,6125	96242,5846	-212319,0545
15	-33113,8596	82962,5780	96242,5465	-212318,9842
20	-33113,8620	82962,5432	96242,5083	-212318,9136
30	-33113,8644	82962,5084	96242,4701	-212318,8430

Energías conformacionales, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energías monoeléctricas, en Kcal/mol, de la molécula de fenil silano para distintos ángulos de rotación.

La energía de resonancia, en Kcal/mol, para el grupo de interacciones del SiH_3 con los C del fenilo:

	0°	15°	30°
$E_R \text{ SiH}_3 \dots \text{C} (\text{C}_6\text{H}_5)$	-911,3454	-911,4869	-911,6283

varía de igual forma que su energía de interacción y en valores muy superiores.

La densidad electrónica del grupo SiH_3 , Tabla L, no tiene variación alguna: parece que no hay transferencia de

TABLA XLIX

	Energía	Incremento de Energía	
	30°	$\Delta 30-15^\circ$	$\Delta 30-0^\circ$
$[E_C (C_6H_5)]$	-19830,7752	-0,0051	-0,0102
$[E_H \quad "]$	-1418,0795	+0,0043	+0,0086
$[E_a (SiH_3)]$	-2861,4148	-0,0097	-0,0193
$[E_{C-C} (C_6H_5)]$	-5145,7395	+0,0035	+0,0070
$[E_{C-H} \quad "]$	-2342,9881	-0,0018	-0,0035
$[E_{Si-H} (SiH_3)]$	-934,1785	+0,0049	+0,0097
E_{C-SiH_3}	-543,5547	-0,0046	-0,0092
$[E_{SiH_3 \dots C} (C_6H_5)]$	-83,5040	+0,0128	+0,0257
$[E_{SiH_3 \dots H} \quad "]$	-0,9532	+0,0008	+0,0015
$[E_{C \dots C} \quad "]$	-11,7892	-0,0001	-0,0002
$[E_{C \dots H} \quad "]$	36,6397	+0,0004	+0,0007
$[E_{H \dots H} \quad "]$	7,1554	0,0	-0,0001
$[E_{H \dots H} (SiH_3)]$	15,3175	-0,0005	-0,0010
$[E_A]$	-24110,2695	-0,0105	-0,0210
$[E_{A-B}]$	-8966,4610	+0,0020	+0,0039
$[E_{A \dots B}]$	-37,1338	+0,0134	+0,0266

Separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de fenil silano para distintos ángulos de rotación.

carga alguna al anillo. El momento dipolar de la conformación más alta es mayor en 0,3 D. al del conformero de mínima energía potencial, Tabla LI.

TABLA L

Atomo n°	0°	30°
C1	4,1337	4,1337
C2	3,9202	3,9200
C3	4,0162	4,0158
C4	3,9580	3,9580
C5	4,0154	4,0158
C6	3,9197	3,9200
H7	1,0067	1,0074
H8	0,9986	0,9985
H9	0,9995	0,9995
H10	0,9985	0,9985
H11	1,0079	1,0074
Si12	3,5720	3,5720
H13	1,1515	1,1513
H14	1,1510	1,1513
H15	1,1510	1,1509

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de fenil silano para las conformaciones extremas.

TABLA LI

	x	y	z	T
$\mu(0)$	-2,7085	1,3962	0,0	3,0472
$\mu(30)$	-2,7076	0,0	-0,05346	2,7081

Momento dipolar y componentes, en Debyes, de la molécula de fenil silano para las conformaciones extremas.

5. Fenol y tiofenol.

Se han estudiado estas moléculas con objeto de comparar el comportamiento de rotores más simples que el grupo metilo. En estos casos la barrera es de periodicidad dos, es decir, una misma configuración se repite dos veces en un giro de 360° . Se puede esperar, en principio, que estos compuestos presentan una barrera más alta, ya que la periodicidad es menor.

Si bien se conoce la barrera del fenol, la del tiofenol no se ha encontrado en la bibliografía. La determinación experimental de la barrera en este tipo de moléculas presenta, además, ciertas dificultades debido a la asimetría del rotor.

a) Fenol.

La conformación más estable del fenol es la eclipsa da, Tabla LII, como la encontrada para casi todas las moléculas de este trabajo. Esta conformación está de acuerdo con la encontrada experimentalmente, {98}. La barrera de ro tación calculada, 2,9215 Kcal/mol, fig. 15, concuerda bien con las encontradas experimentalmente, 3,36 y 3,14 Kcal/mol, {99}, {100}, procedentes de las técnicas espectroscópicas. La función potencial encontrada para esta barrera:

$$V(\phi) = \frac{2921,5}{2} (1 - \cos 2\phi) + \frac{173}{2} (1 - \cos 4\phi)$$

tiene el segundo término positivo y muy grande comparado con los obtenidos anteriormente.

Es una barrera de tipo atractivo, Tabla LII, como podíamos pensar a partir de la conformación más estables en contrada.

En este caso la separación monocéntrica y bicéntrica de la energía, Tabla LIII, presenta a la variación de las energías de enlace como las que aumentan de la misma forma que el potencial de rotación interna. Particularmente los incrementos de la energía de los enlaces C-O y O-H cuyos valores son bastante grandes comparándolos con los

0 90 180 270 360
Angulo de rotacion ϕ°

Energia potencial y niveles de rotacion interna, en Kcal/mol, del fenol.

Figura 15

TABLA LII

ϕ°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	-41150,5987	87049,2271	107286,0353	-235485,8612
22,5	-41150,0807	87041,3312	107281,6386	-235473,0505
45	-41148,9651	87023,1156	107271,5976	-235443,6784
67,5	-41148,0224	87005,9684	107262,6346	-235416,6256
90	-41147,6772	86999,1459	107260,0240	-235406,8473

Energía conformacional, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energía monoeléctronica, $T + V_{ne}$, de la molécula de fenol para distintos ángulos de torsión ϕ .

demás. Las interacciones del H del OH con los H del anillo son positivas pero de magnitud inferior comparada con las anteriores.

La energía de resonancia, en Kcal/mol, de estos dos enlaces:

	0°	45°	90°
E_R C-O	-739,3205	-735,3908	-731,8308
E_R O-H	-481,3175	-480,4568	-479,3089

varía de igual forma que su energía de enlace aunque en valor inferior.

TABLA LIII

	Energía	Incremento de Energía	
	0°	$\Delta 0^\circ-45^\circ$	$\Delta 0^\circ-90^\circ$
[E mono 6C	-19813,3462	-0,2285	-0,5827
[E mono 5H	-1416,1644	+0,2056	+0,4013
[E mono OH	-11240,7338	-3,0523	-6,2670
[E enlz C-C	-5227,6583	-1,8995	-3,6073
[E enlz C-H	-2348,8627	-0,0752	-0,0227
E enlz C-O	-682,4034	+4,9482	+9,4870
E enlz O-H	-467,1187	+1,6782	+3,8750
[E no enlz OH con 6C	19,1513	-0,5263	-1,3808
[E no enlz OH con 5H	2,0609	+0,2449	+0,3090
[E no enlz H del benc.	7,2858	+0,0024	+0,0041
[E no enlz C " "	-11,8027	+0,3802	+0,7667
[E no enlz CH " "	28,9935	-0,0439	-0,0590
[E mono	-32470,2444	-3,0753	-6,4484
[E enlz.	-8726,0433	+4,6517	+9,7319
[E no enlz.	45,6890	+0,0572	-0,3630

Separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de fenol para distintos ángulos de torsión.

Los índices de Wiberg para estos enlaces:

	0°	45°	90°
W C-O	1,0144	1,0056	0,9978
W O-H	0,9647	0,9563	0,9462

disminuyen con el giro, lo que es lógico observando tanto la variación de la energía de enlace y de resonancia.

Las densidades electrónicas del OH, Tabla LIV, aumentan sensiblemente en la conformación más inestable. Observamos en general, una gran variación de las densidades electrónicas si las comparamos con la de los casos anteriores.

El momento dipolar, Tabla LV, de la conformación plana es menor que el conformero de mínima estabilidad.

TABLA LIV

Atomo nº	0	90
C1	3,8156	3,8235
C2	4,0595	4,0457
C3	3,9722	3,9791
C4	4,0216	4,0138
C5	3,9734	3,9791
C6	4,0488	4,0457
H7	0,9964	0,9923
H8	1,0050	1,0043
H9	1,0043	1,0041
H10	1,0036	1,0040
H11	0,9905	0,9923
O12	6,2488	6,2610
H13	0,8603	0,8547

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de fenol para las conformaciones extremas.

TABLA LV

	x	y	z	T
$\mu(0)$	-0,6112	1,6099	0,0	1,7221
$\mu(90)$	-0,7521	0,0	1,7043	1,8629

Momento dipolar y componentes, en Debyes, de la molécula de fenol para las conformaciones extremas.

b) Tiofenol.

El tiofenol es una molécula con iguales características que el fenol: posee el mismo tipo de rotor sólo que con geometría diferente, la barrera va a depender fundamentalmente del enlace C-S.

La conformación plana es la más estable, Tabla LVI, y la barrera es de tipo atractivo, como se podía esperar por su parecido con el fenol. La barrera teórica, 2,2480 Kcal/mol, es menor que la del fenol, lógicamente debido a un enlace más largo C-S. La función potencial de este movimiento:

$$V(\phi) = \frac{2248}{2} (1 - \cos 2\phi) + \frac{61}{2} (1 - \cos 4\phi)$$

en la que el segundo término es positivo y de un valor grande comparado con las moléculas de barreras de periodicidad tres y seis, estudiadas anteriormente.

TABLA LVI

ϕ	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	-36415,5487	82914,1225	99569,9881	-218899,6594
15	-36415,3806	82909,7539	99565,4515	-218890,5862
30	-36414,9371	82898,2102	99552,5855	-218865,7330
45	-36414,3637	82883,2753	99535,6962	-218833,3353
60	-36413,8202	82869,1841	99521,0615	-218804,0660
75	-36413,4373	82859,3412	99509,3291	-218782,1077
90	-36413,2997	82855,8301	99505,3038	-218774,4388

Energías conformacionales, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energías monoeléctronica, en Kcal/mol, de la molécula de tiofenol para distintos ángulos de torsión ϕ .

El análisis de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, Tabla LVII, nos presenta como energía dominante (en el mismo sentido de la barrera) la de la variación de las energías de enlace, y dentro de estas, la variación de la energía de los enlaces C-S y S-H. Hay que tener en cuenta en este caso, que también la variación de la energía de los átomos no enlazados químicamente varía de igual forma que la barrera, pero en magnitud menor que la de las energías de enlace. En este segundo grupo vemos que las interacciones del SH

TABLA LVII

	Energía	Incremento de Energía	
	0°	$\Delta 0^{\circ}-45^{\circ}$	$\Delta 0^{\circ}-90^{\circ}$
$\{E_C (C_6H_5)$	-19827,6171	-0,1499	-0,4
$\{E_H "$	-1415,8123	+0,0478	+0,1525
$\{E_a (SH)$	-6800,2696	-1,1219	-2,7553
$\{E_{C-C} (C_6H_5)$	-5205,3094	-1,0561	-1,9754
$\{E_{C-H} "$	-2346,3808	-0,2149	-0,3357
E_{C-S}	-505,9067	+1,9414	+3,5640
E_{S-H}	-313,9887	+0,9374	+2,2036
$\{E_{SH..C} (C_6H_5)$	-24,9836	+0,1797	+0,3895
$\{E_{SH..H} "$	2,4669	+0,1673	+0,2818
$\{E_{C..C} "$	-16,0871	+0,4752	+0,9568
$\{E_{C..H} "$	31,1005	+0,0798	+0,1695
$\{E_{H..H} "$	7,2395	-0,0009	-0,0024
$\{E_A$	-28043,6990	-1,3240	-3,0028
$\{E_{A-B}$	-8371,5858	+1,6078	+3,4565
$\{E_{A..B}$	-0,2637	+0,9012	+1,7953

Separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de tiofenol para distintos ángulos de torsión.

con los C e H del fenilo son positivas, pero de valor inferior al de los enlaces considerados.

La energfa de resonancia, en Kcal/mol, de estos enlaces:

	0°	45°	90°
E _R C-S	-519,3112	-517,6253	-516,1959
E _R S-H	-322,3312	-321,7319	-320,9300

aumenta aproximadamente de la misma forma que la energfa de enlace, pero en menor magnitud.

Los índices de Wiberg de estos enlaces son:

	0°	45°	90°
W C-S	1,0763	1,0740	1,0725
W S-H	0,9941	0,9912	0,9871

disminuyen hacia la conformación más inestable.

La densidad electrónica del grupo SH aumenta en la conformación de máxima energfa potencial, Tabla LVIII. En este caso, como en el anterior, se observa una gran variación de las densidades electrónicas.

Los momentos dipolares de las dos conformaciones nos

muestra que es mayor en la conformación plana, al contrario que en el caso del fenol, Tabla LIX.

TABLA LVIII

Atomo n°	0°	90°
C1	3,9790	3,9890
C2	3,9778	3,9679
C3	3,9969	4,0027
C4	3,9883	3,9784
C5	3,9963	4,0027
C6	3,9772	3,9679
H7	0,9970	0,9978
H8	1,0005	1,0000
H9	1,0017	1,0012
H10	1,0002	1,0000
H11	0,9982	0,9978
S12	6,0742	6,0831
H13	1,0127	1,0116

Densidades electrónicas de los átomos de la molécula de tío fenol para las conformaciones extremas.

TABLA LIX

	x	y	z	T
$\mu(0)$	-1,7070	1,9982	0,0	2,6281
$\mu(90)$	-2,0809	0,0	0,1981	2,0903

Momento dipolar y componentes, en Debyes, de la molécula de tiofenol para las conformaciones extremas.

6. Xilenos

Con la intención de estudiar las barreras de compuestos con dos grupos metilos y poder estudiar el tipo de interacciones que existen entre estos, se ha investigado la serie de los xilenos. La geometría empleada ha sido la misma en los grupos metilos y en el fenileno que la empleada para el tolueno. En un principio, el estudio es bastante más complicado que en el caso de las moléculas de un sólo rotor, ya que ahora las barreras estarán definidas por dos ángulos de rotación, y la representación de la función potencial ya no es una curva definida, sino una superficie. El concepto mismo de barrera se hace entonces más difuso, y hay que recurrir al concepto de "barrera media" expuesto anteriormente en este trabajo.

En los compuestos con dos rotores, la barrera de rotación es difícil de calcular experimentalmente, debido a que en la función potencial existen unos términos de interacción y acoplamiento que no se pueden separar, determinando la interdependencia del movimiento de un rotor con respecto a otro.

a) Orto xileno

La molécula de los xilenos en donde dos grupos meti-

lo se encuentran en la posición más próxima es el o-xileno, por tanto podemos esperar una interacción muy fuerte entre ambos grupos que nos determine el potencial de torsión.

Las energías conformacionales, Tabla LX, vienen en función de los ángulos de torsión que definen las distintas posiciones de los grupos metilo. En la figura 16 se han esquematizado las conformaciones de cada uno de los CH_3 , en posiciones de 30° en 30° , al margen de la superficie de potencial. El conformero más estable es aquél en donde los dos grupos metilo se encuentran en posiciones eclipsadas pero opuestas, Tabla LX, fig. 16. Esta conformación está de acuerdo con la encontrada por H. D. Rudolph y col., {101}, mediante la técnica de espectroscopía de microondas; no obstante, por medidas de relajación nuclear a baja temperatura se encuentra que la conformación engranada es la más estable, {102}. La diferencia de energías calculada entre las dos conformaciones extremas es de 4,842 Kcal/mol. La función potencial encontrada para la hipersuperficie que describe los movimientos de rotación de los dos grupos CH_3 :

$$V(\phi_1\phi_2) = \frac{304,2}{2}[(1 - \cos 3\phi_1) + (1 + \cos 3\phi_2)] + \\ + \frac{4234,5}{2} (1 - \cos 3\phi_1)(1 + \cos 3\phi_2) -$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{2,25}{2} [(1 - \cos 6\phi_1) + (1 - \cos 6\phi_2)] - \\
 & - \frac{60,1}{2} (1 - \cos 3\phi_1)(1 - \cos 6\phi_2) - \frac{320,5}{4}(1 - \cos 6\phi_1) \\
 & (1 + \cos 3\phi_2) + \frac{660,9}{2} [1 + \cos 3(\phi_1 - \phi_2)]
 \end{aligned}$$

tiene unos términos de interacción y acoplamiento grandes lo que nos indica la interdependencia de estos dos movimientos.

Los valores encontrados en la literatura son muy numerosos. Medidas termodinámicas obtienen para V_3 (usando una función potencial sencilla sin términos de acoplamiento e interacción), 2 Kcal/mol, {103}; por técnicas de "scattering" de neutrones fríos, 1,96 Kcal/mol, {104}; por métodos de espectroscopía de microondas, 1,49 Kcal/mol, {101}; por métodos de "scattering" de neutrones inelásticos, 2,4 Kcal/mol, {106}. Este último valor ha sido obtenido usando una función potencial, con términos de interacción, tal como:

$$\begin{aligned}
 V(\phi_1\phi_2) = & V_3[(1 - \cos 3\phi_1) + (1 - \cos 3\phi_2)] + \\
 & + V_{33} [(1 - \cos 3\phi_1 \cdot \cos 3\phi_2) + (1 - \sin 3\phi_1 \cdot \sin 3\phi_2)]
 \end{aligned}$$

Si la hipersuperficie obtenida por nosotros le ajustamos una función de este tipo, encontramos un valor para V_3 , 2,904 Kcal/mol, que está más de acuerdo con los obtenidos con la función potencial anterior.

La barrera es de naturaleza repulsiva, Tabla LX, como podemos ver en la figura 17-a, en la que hemos ordenado las conformaciones por orden creciente de energías. Se observa que las energías que aumentan la energía conformacional, son las repulsivas, mientras que las atractivas lo hacen en sentido contrario.

TABLA LX

ϕ_1°	ϕ_2°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	0	-40482,1692	112745,5890	129161,2313	-282388,9896
0	30	-40482,6540	112726,3290	129140,9496	-282349,9326
0	60	-40483,1344	112707,4669	129121,1869	-282311,7882
30	0	-40480,5536	112773,6875	129191,8347	-282446,0758
60	0	-40478,2915	112805,5249	129225,7008	-282509,5172
30	30	-40481,3356	112754,5089	129171,8285	-282407,6730
30	-30	-40481,9965	112744,2159	129160,0622	-282386,2746

Energía conformacional, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energía monoeléctronica, $T+V_{ne}$, en Kcal/mol, de la molécula de o-xileno para los distintos ángulos de rotación, ϕ_1 y ϕ_2 .

El análisis de la energía en las componentes monocéntricas y bicéntricas, Tabla LXI, nos muestra que las energías de enlace y las de interacción entre los átomos no enlazados

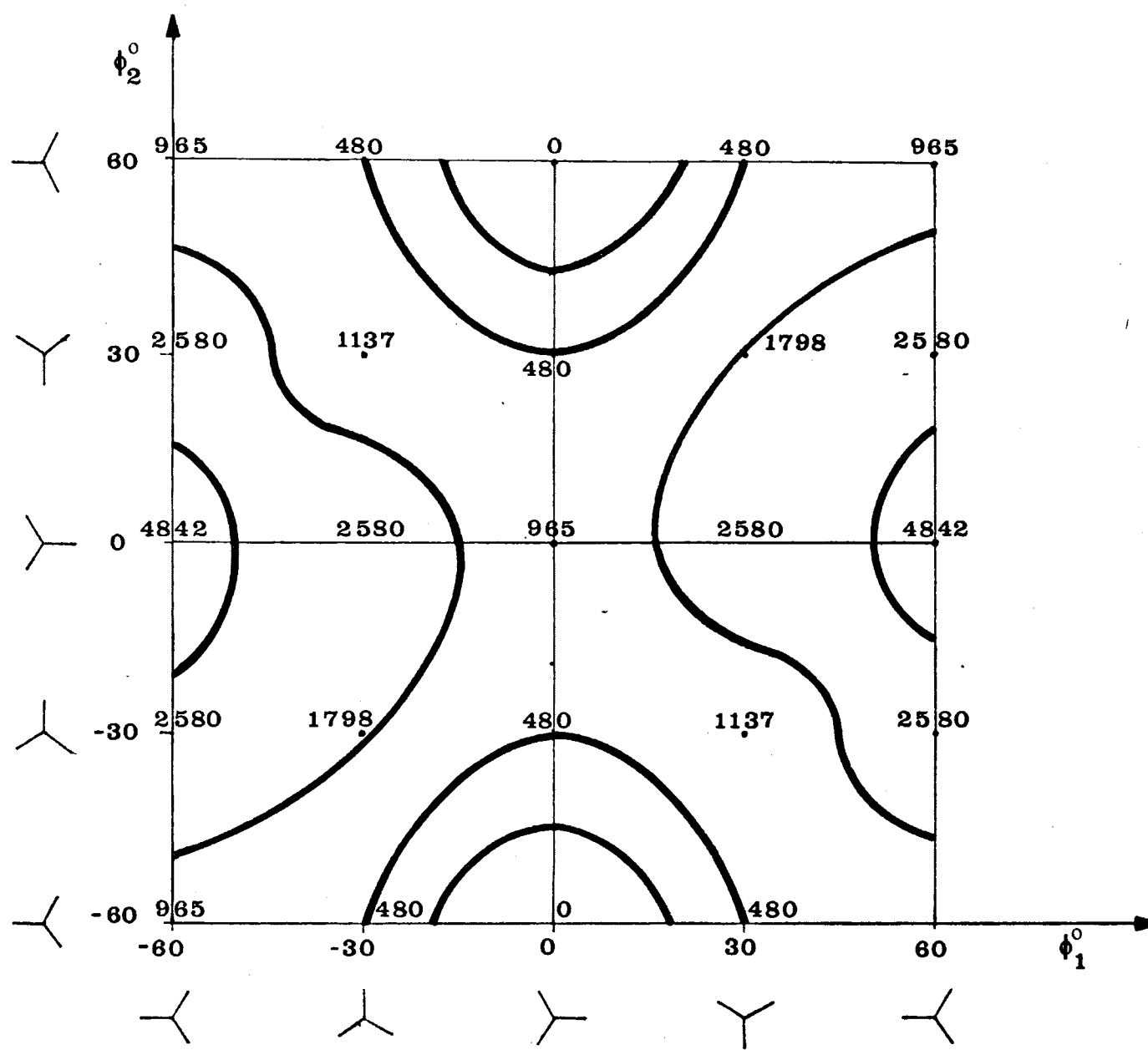
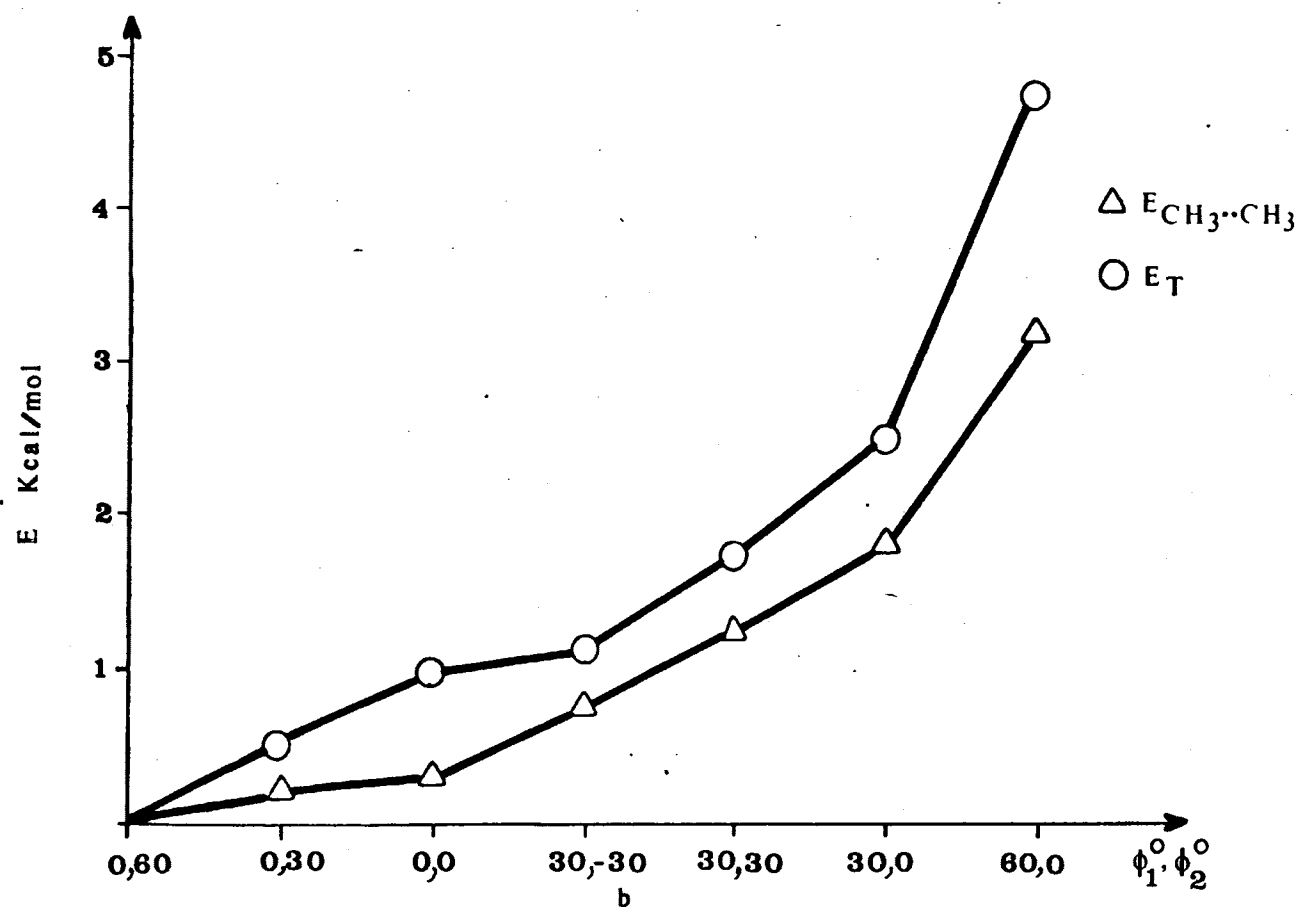
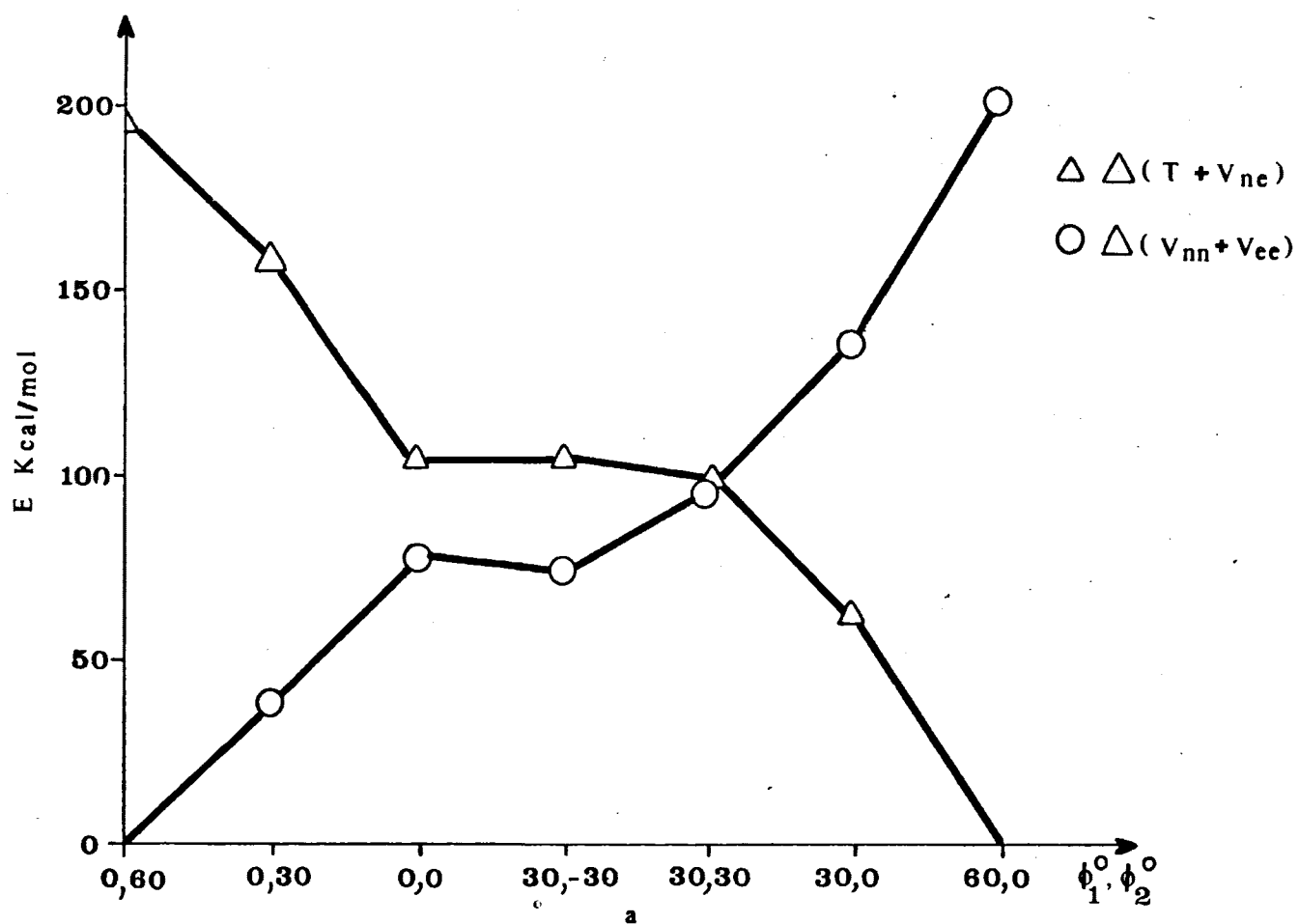


Figura 16

TABLA LXI

	Energía (0°,60°)	Incremento de Energía	
		$\Delta(0^\circ,60^\circ) - (30^\circ,-30^\circ)$	$\Delta(0^\circ,60^\circ) - (60^\circ,0^\circ)$
$\sum E_C (C_6H_4)$	-19818,3671	+0,1275	+0,3639
$\sum E_H "$	-1137,6346	-0,1124	-0,2177
$\sum E_a CH_3 (x)$	-4157,9799	-0,0115	-0,0812
$\sum E_a CH_3 (xy)$	-4157,9798	-0,0115	-0,0812
$E_{C-CH_3} (x)$	-691,0439	+1,0036	-0,4784
$E_{C-CH_3} (xy)$	-691,0459	+1,0054	-0,4784
$\sum E_{C-C} (C_6H_4)$	-5184,1532	-0,6642	-0,1661
$\sum E_{C-H} "$	-1880,1113	+0,1852	+0,3419
$\sum E_{C-H} CH_3 (x)$	-1408,4764	-0,2691	+1,0555
$\sum E_{C-H} CH_3 (xy)$	-1408,4764	-0,2691	+1,0555
$\sum E_{CH_3} (x) \dots C (C_6H_4)$	-0,0730	+0,1643	+0,4089
$\sum E_{CH_3} (x) \dots H "$	12,5276	-0,0775	-0,1471
$\sum E_{CH_3} (xy) \dots C "$	-0,0733	+0,1643	+0,4089
$\sum E_{CH_3} (xy) \dots H "$	2,5277	-0,0775	-0,1471
$\sum E_{CH_3} \dots CH_3$	0,3285	+0,7567	+3,1781
$\sum E_{H \dots H} CH_3 (x)$	10,7773	+0,0233	-0,0007
$\sum E_{H \dots H} CH_3 (xy)$	10,7773	+0,0233	-0,0007
$\sum E_{C \dots C} (C_6H_4)$	-6,5098	-0,0042	-0,0142
$\sum E_{H \dots H} "$	5,4776	+0,0049	+0,0094
$\sum E_{C \dots H} "$	26,3736	-0,0961	-0,1664
$\sum E_A$	-29271,9613	-0,0080	-0,0162
$\sum E_{A-B}$	-11263,3067	+0,2641	+1,3301
$\sum E_{A \dots B}$	52,1337	+0,8817	+3,5290

Separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, para la molécula de o-xileno a distintos ángulos de torsión.



O-XILENO
Figura 17

químicamente varía con signo positivo, pero el valor de estos últimos es muy superior. Dentro de este grupo la variación de las energías de interacción entre los dos grupos CH_3 parece la más significativa, siguiendo, aproximadamente, el mismo camino que la energía conformacional, en orden creciente de energías, fig. 17-b.

Las energías de resonancia, de las interacciones de los grupos metilo para las conformaciones de mínimo y máximo de energía potencial es $-0,3959$ y $-2,5903$ Kcal/mol respectivamente. Como vemos, varía, en valores apreciables, con signo contrario al potencial de torsión.

Las densidades electrónicas de los grupos metilo es menor en el conformero más inestable. El momento dipolar, sin embargo, es mayor en la configuración más estable, $0,362$ D, la mitad del encontrado por las técnicas de microondas, $0,64$ D, {101}.

b) Meta xileno

Las interacciones entre los dos grupos metilo en el m-xileno van a quedar enmascaradas por el H del anillo que los separa. Debido a esto, y con la perspectiva de lo estudiado en este trabajo, las conformaciones y la barrera se parecerán más a las estudiadas, es decir, se producirá una barrera

ra más baja, y unos confórmeros característicos de las barreras de tipo atractivo. Sin embargo, como ya hemos visto, algunos derivados en posición meta no presentan barreras de naturaleza rigurosamente atractiva.

La conformación más estable es eclipsada, Tabla LXII, fig. 18, donde los dos H en el plano, de los dos grupos metilo se encuentran apuntando hacia el Hidrógeno que los separa. La diferencia de energía entre las conformaciones de máxima y mínima energía potencial es de 0,0434 Kcal/mol, diferencia mucho más baja que la encontrada para el derivado en orto. La función encontrada para describir la superficie de potencial es la siguiente:

$$V(\phi_1\phi_2) = \frac{9,1}{2} [(1 - \cos 3\phi_1) + (1 + \cos 3\phi_2)] + \\ + \frac{19,7}{4} (1 - \cos 3\phi_1)(1 + \cos 3\phi_2) + \\ + \frac{13}{2} [(1 - \cos 6\phi_1) + (1 - \cos 6\phi_2)] + \frac{3,4}{2} [1 + \cos 3(\phi_1 + \phi_2)]$$

En la que los términos de interacción son grandes, sin embargo el de acoplamiento es muy pequeño. Es interesante destacar el valor del coeficiente de los términos de periodicidad seis, ligeramente superior al del tolueno, lo que nos muestra que cada uno de los rotores tienen una aportación importante de interacciones semejantes a las del tolueno.

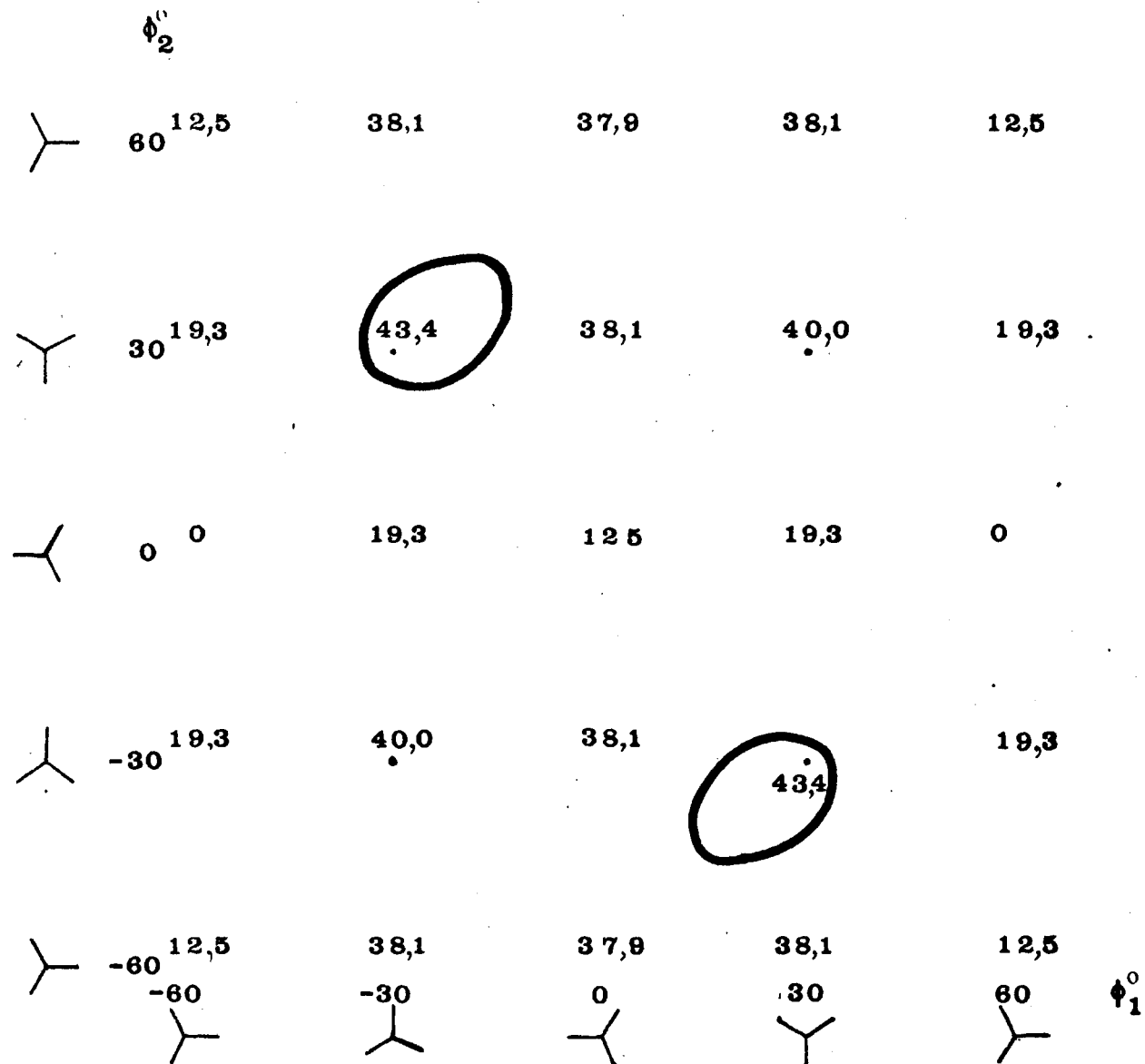


Figura 18

TABLA LXII

ϕ_1	ϕ_2	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	0	-40482,5303	111099,7729	127528,0795	-279110,3828
0	30	-40482,5047	111099,2095	127527,2687	-279108,9830
0	60	-40482,5049	111099,2095	127527,2689	-279108,9830
30	0	-40482,5235	111100,1464	127528,5717	-279111,2417
60	0	-40482,5428	111100,7756	127529,3457	-279112,6641
30	30	-40482,5028	111099,5828	127527,7363	-279109,8220
30	-30	-40482,4994	111099,5180	127527,7936	-279109,8110

Energía conformacional, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energía monoeléctronica, $T+V_{ne}$, en Kcal/mol, de la molécula de m-xileno para distintos ángulos de torsión, ϕ_1 y ϕ_2 .

El valor experimental de la barrera del m-xileno, 0,12 Kcal/mol, {105}, encontrado por la técnica de resonancia magnética de protones es tres veces más alto que el encontrado por nosotros.

La barrera, en este caso, no es exactamente de tipo atractivo, ya que no aumentan con la energía conformacional las energías monoeléctronicas de una forma continua, Tabla LXII, dado que hay algunos puntos en los que el paso de una

a otra conformación lo hacen de forma repulsiva. No obstante, por regla general, las energías atractivas aumentan con el potencial de las conformaciones.

Las energías de interacción entre los átomos no enlazados químicamente aumentan de igual forma que la barrera, Tabla LXIII; si fijamos la atención en las energías de interacción de los dos metilo con los H y C del fenileno, podemos observar que las que aumentan de una forma más continua y cercana al potencial son las interacciones de los dos CH_3 con los Hidrógenos del grupo fenileno, fig. 19-a. También parece importante mencionar la variación de las energías de los enlaces C-CH_3 , que varía de igual forma, aunque en mayor valor, que la energía conformacional.

La energía de resonancia, en Kcal/mol, del grupo de las interacciones de los metilo con los Hidrógenos del fenileno para las tres conformaciones de la Tabla LXIII son las siguientes:

	(60°, 0°)	(0°, 30°)	(30°, -30°)
$E_R \text{ } 2(\text{CH}_3) \dots \text{H}$	9,7753	9,8235	9,8400

como vemos, aumenta de la misma forma que la energía de interacción de este grupo, aunque en valor superior.

TABLA LXIII

	Energía (60°,0°)	Incremento de Energía	
		$\Delta(60^\circ,0^\circ) - (0^\circ,30^\circ)$	$\Delta(60^\circ,0^\circ) - (30^\circ,-30^\circ)$
$\{E_C(C_6H_4)$	-19818,6800	+0,0199	+0,0240
$\{E_H$ "	-1137,7088	+0,0064	-0,0019
$\{E_a CH_3(x)$	-4157,5511	-0,0033	-0,0005
$\{E_a CH_3(xy)$	-4157,5514	-0,0103	-0,0004
$\{E_{C-CH_3}(x)$	-689,1617	+0,0353	+0,0350
$\{E_{C-CH_3}(xy)$	-689,1596	+0,0120	+0,0349
$\{E_{C-C}(C_6H_4)$	-5183,5572	-0,0359	-0,0408
$\{E_{C-H}$ "	-1882,5234	+0,0030	-0,0106
$\{E_{C-H} CH_3(x)$	-1409,4821	-0,0492	-0,0387
$\{E_{C-H} CH_3(xy)$	-1409,4828	-0,0192	-0,0387
$\{E_{CH_3}(x) \dots C(C_6H_4)$	-2,3313	+0,0536	+0,0356
$\{E_{CH_3}(x) \dots H$ "	4,8778	+0,0267	+0,0230
$\{E_{CH_3}(xy) \dots C$ "	-2,3310	+0,0394	+0,0357
$\{E_{CH_3}(xy) \dots H$ "	4,8777	+0,0137	+0,0230
$\{E_{CH_3} \dots CH_3$	-0,0069	-0,0043	-0,0031
$\{E_{C \dots C}(C_6H_4)$	-5,8955	-0,0086	-0,0014
$\{E_{H \dots H}$ "	3,6310	-0,0053	-0,0035
$\{E_{C \dots H}$ "	28,2052	-0,0391	-0,0297
$\{E_{H \dots H} CH_3(x)$	10,6444	+0,0010	+0,0006
$\{E_{H \dots H} CH_3(xy)$	10,6444	+0,0011	+0,0005
$\{E_A$	-29271,4914	+0,0127	+0,0212
$\{E_{A-B}$	-11263,3671	-0,0540	-0,0588
$\{E_{A \dots B}$	52,3158	+0,0796	+0,0809

Separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de m-xileno para distintas conformaciones.

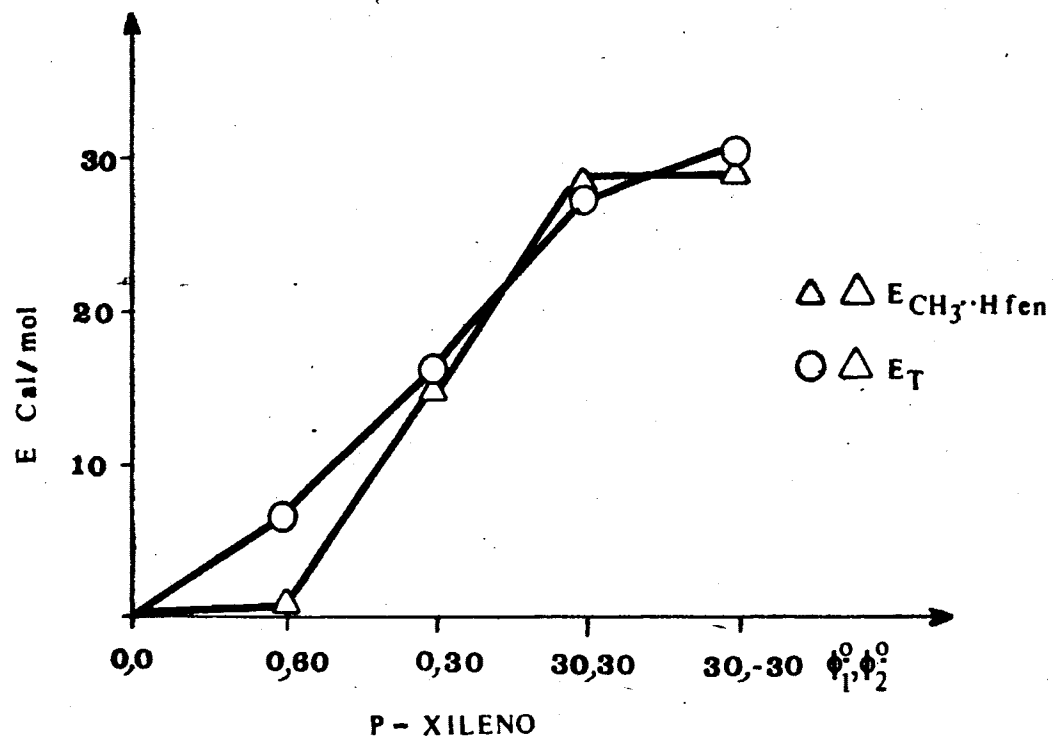
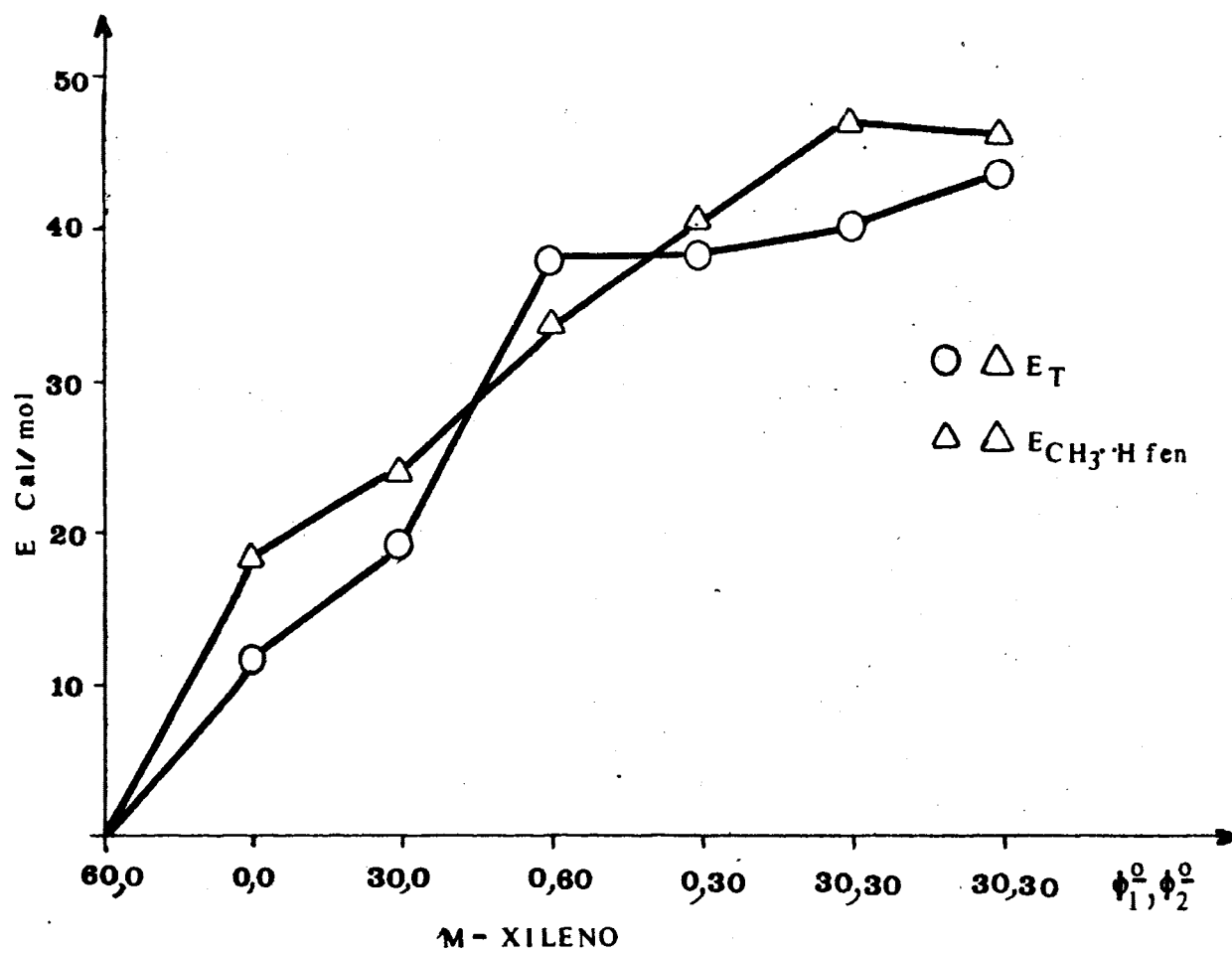


Figura 19

Las densidades electrónicas de cada uno de los grupos metilo en las conformaciones extremas tiene el mismo valor.

El momento dipolar de la conformación de mayor energía potencial es más elevado.

c) Para xileno

En la molécula de p-xileno las interacciones de los dos grupos metilo van a quedar totalmente amortiguadas y no van a presentar variación apreciable en ningún sentido. Sin embargo, habiendo previsto esta circunstancia, podíamos pensar que la barrera debería corresponder a una barrera tal, que fuese muy cercana al doble de la encontrada para el caso de un sólo rotor, el tolueno por ejemplo. Esto no ocurre así por la asimetría que introduce el segundo grupo metilo. La periodicidad de la barrera se reducirá a la mitad, apareciendo unos términos de interacción y acoplamiento que, aunque pequeños, contribuirán a aumentar la energía potencial.

La conformación más estable es eclipsada, Tabla LXIV, fig. 20, como la encontrada en el m-xileno, donde los dos Hdrógenos de los CH_3 están en el plano del anillo. La energía potencial entre las dos conformaciones extremas, 0,0304 Kcal/mol, es un poco mayor del doble de la barrera del tolueno,

ϕ_2

Y 60 0 16 6,4 16 0

Y 30 16 16 27,4 16

Y 0 6,4 16 0 16 6,4

Y -30 16 16 30,4 16

Y -80 0 16 6,4 16 0
 Y -60 16 0 30 60
 ϕ_1

Figura 20

TABLA LXIV

ϕ_1°	ϕ_2°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	0	-40482,2690	110806,5831	127229,8577	-278518,7098
0	30	-40482,2530	110806,4524	127229,8365	-278518,5419
0	60	-40482,2626	110806,5759	127230,2207	-278519,0592
30	30	-40482,2416	110806,3289	127229,9528	-278518,5233
30	-30	-40482,2386	110806,3217	127229,9426	-278518,5030

Energía conformacional, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energía monoeléctronica, $T + V_{ne}$, en Kcal/mol, de la molécula de p-xileno para distintos conformeros.

0,0128 Kcal/mol. Mediante el método de resonancia magnética de protones encuentran una barrera de 0,9 Kcal/mol, {105}, lo que no concuerda con lo obtenido por nosotros, además de ser más alta que la del m-xileno.

La función obtenida para hipersuperficie de potencial de la fig. 20 es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 V(\phi_1 \phi_2) = & \frac{3,4}{2} [(1-\cos 3\phi_1) + (1-\cos 3\phi_2) - (1-\cos 3\phi_1) \cdot \\
 & \cdot (1-\cos 3\phi_2)] + \frac{12,8}{2} [(1-\cos 6\phi_1) + (1-\cos 6\phi_2)] + \\
 & + \frac{3}{2} [1 - \cos 3(\phi_1 - \phi_2)]
 \end{aligned}$$

En la que observamos unos términos de interacción y acoplamiento, de periodicidad tres, que son muy pequeños comparados con los de periodicidad seis. Estos, en cambio, son iguales a los de la barrera del tolueno. Se encuentra pues que la barrera del p-xileno es doble que la del tolueno más una serie de términos menores de periodicidad mitad, que contribuyen a aumentarla.

La barrera, como en el caso del m-xileno, no se puede decir que sea netamente atractiva, ya que ordenando las conformaciones en energías crecientes, la segunda, ($0^\circ, 60^\circ$), la energía monoelectrónica varía con signo contrario a la barrera. Sin embargo, en las siguientes aumentan con el mismo signo.

El análisis de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, Tabla LXV, nos presenta un aumento de las energías de interacción entre los átomos no enlazados químicamente, en este grupo las interacciones de los dos rotores con los Hidrógenos del fenileno se comportan de manera similar a la barrera, fig. 19-b, aunque la segunda conformación, por orden creciente de energía potencial, no aumenta nada. Las energías de los enlaces $C-CH_3$ aumentan también con signo positivo, pero con valores mucho más grandes que los de

TABLA LXV

	Energía (0°,0°)	Incremento de Energía	
		$\Delta(0^\circ,0^\circ) - (0^\circ,30^\circ)$	$\Delta(0^\circ,0^\circ) - (30^\circ,-30^\circ)$
$\sum F_C (C_6H_4)$	-19818,3159	+0,0069	+0,0144
$\sum E_H$ "	-1137,6244	-0,0041	-0,0085
$\sum E_a CH_3 (x)$	-4157,9139	0,0	+0,0060
$\sum E_a CH_3 (-x)$	-4157,9139	+0,0063	+0,0060
$\sum E_{C-C} (C_6H_4)$	-5183,6941	-0,0141	-0,0280
$\sum E_{C-H}$ "	-1882,1193	-0,0096	-0,0185
$E_{C-CH_3} (x)$	-689,2546	+0,0294	+0,0316
$E_{C-CH_3} (-x)$	-689,2546	+0,0030	+0,0316
$\sum E_{C-H} CH_3 (x)$	-1409,5453	-0,0258	-0,0272
$\sum E_{C-H} CH_3 (-x)$	-1409,5453	-0,0026	-0,0272
$\sum E_{CH_3} (x) \dots C (C_6H_4)$	-1,7340	+0,0035	+0,0114
$\sum E_{CH_3} (x) \dots H$ "	4,9577	-0,0001	+0,0142
$\sum E_{CH_3} (-x) \dots C$ "	-1,7340	+0,0099	+0,0114
$\sum E_{CH_3} (-x) \dots H$ "	4,9577	+0,0143	+0,0142
$\sum E_{CH_3 \dots CH_3}$	-0,0285	+0,0001	0,0
$\sum E_{H \dots H} CH_3 (x)$	10,7447	0,0	-0,0001
$\sum E_{H \dots H} CH_3 (-x)$	10,7447	0,0	-0,0001
$\sum E_{C \dots C} (C_6H_4)$	-6,4864	+0,0018	+0,0049
$\sum E_{H \dots H}$ "	3,5625	+0,0	+0,0001
$\sum E_{C \dots H}$ "	27,9284	-0,0028	-0,0062
$\sum E_A$	-29271,7682	+0,0092	+0,0180
$\sum E_{A-B}$	-11263,4136	-0,0199	-0,0377
$\sum E_{A \dots B}$	52,9128	+0,0267	+0,0500

Separación de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de p-xileno para distintas conformaciones.

las distintas conformaciones.

La energía de resonancia, en Kcal/mol, de las interacciones de los CH_3 con los H del fenileno de las conformaciones extremas:

	(0°,0°)	(0°,30°)	(30°,-30°)
$E_R \text{ CH}_3 \dots \text{H}(\text{C}_6\text{H}_4)$	10,0165	10,0417	10,0669

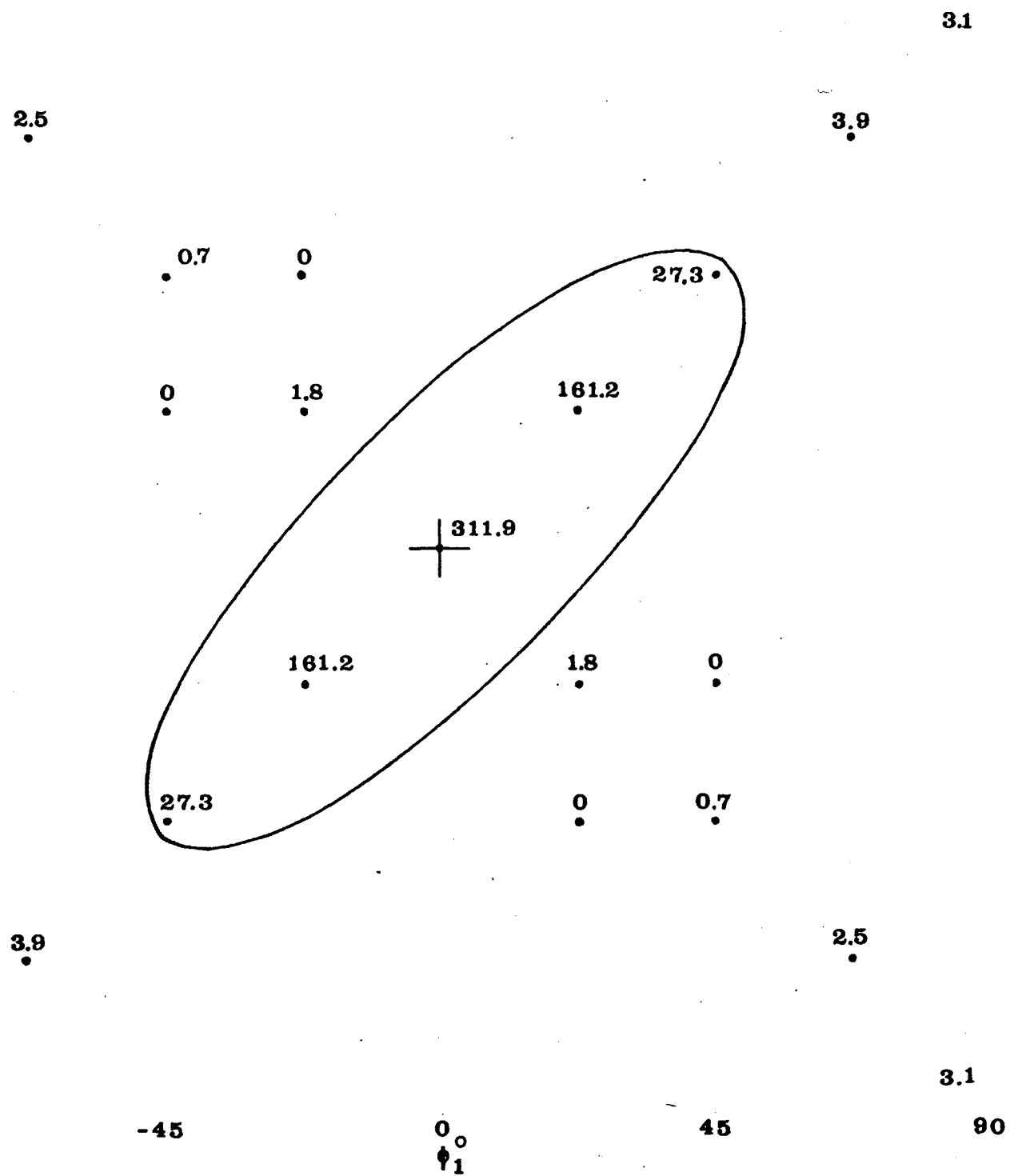
aumenta con el potencial de rotación interna y con valores parecidos.

Las densidades electrónicas de los dos grupos metilo con las conformaciones extremas es mayor en la conformación de menor energía potencial.

El momento dipolar es nulo en el confórmero de (30°,-30°).

7. Oxido de difenilo

Se ha estudiado la molécula de óxido de difenilo con objeto de ver el tipo de barrera que podía producirse entre dos grupos fenilo. Para esto, era indicado el óxido de difenilo ya que conocíamos experimentalmente la conformación: más estable, que si bien no era del óxido de di-



Mapa Conformacional del Oxido de Difenido en Kcal/mol.

fenilo, si del polióxido de p-fenileno, polímero cuya con
formación debería ser muy parecidas al dímero estudiado
por nosotros.

La conformación en que los dos fenilo se encuentran
en el mismo plano ha sido el origen de las coordenadas de
rotación interna $\phi_1 = 0^\circ$, $\phi_2 = 0^\circ$. El primero de los dos gru-
pos fenilo se encuentra sobre el eje x. Se ha considerado
como sentido positivo de giro, el del avance del tornillo,
y se han calculado todas y cada una de las conformaciones
distintas entre $+90^\circ$ y -90° a intervalos de $22,5^\circ$.

En la Tabla LXVI, se presentan las energías confor
macionales, de repulsión y monoelectrónicas de algunos de
los rotámeros más significativos. Se ha encontrado como
conformación más estable aquella de ángulos $-22,5^\circ$ para ϕ_1
y $+45^\circ$ para ϕ_2 , es decir, que los dos grupos fenilo se en-
cuentran en posición alternada. En la fig. 21, se da el ma
pa conformacional. En éste, se ha marcado unas zonas donde
las conformaciones existentes presentan unas energías infe
riores a una Kcal/mol. Las conformaciones de energía poten-
cial mayor se encuentran en la zona donde los ángulos de ro
tación tienen el mismo sentido, y el conformero con más alta
energía potencial es plano, 311,9 Kcal/mol, valor extraor-

TABLA LXVI

ϕ_1°	ϕ_2°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	0	-69475,6758	227120,3749	260172,2299	-556768,2806
0	45	-69785,9577	225321,2331	257555,8216	-552663,0124
0	90	-69787,2140	224322,0805	256562,6053	-550671,8999
90	45	-69785,6650	223991,3280	256245,0823	-550022,0754
90	90	-69784,4603	223624,0427	255893,6660	-549302,1691
45	45	-69760,2760	225128,7313	257364,1269	-552253,1344
-45	45	-69786,8311	224262,5462	256504,1591	-550553,5365
22,5	22,5	-69626,3564	226447,7165	258540,6557	-554614,7287
-22,5	22,5	-69785,6815	225585,0278	257814,4434	-553185,1527
67,5	67,5	-69783,6622	224035,2308	256301,6707	-550120,5638
-67,5	67,5	-69784,9993	223712,7245	255976,4842	-549474,2081
-22,5	45	-69787,5799	224801,7320	257036,0590	-551625,3711

Energías conformacionales, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energías monoelectrónicas, $T + V_{ne}$, en Kcal/mol, del óxido de difenilo para distintas conformaciones.

dinariamente alto comparado con los que hemos estudiado hasta ahora. Este valor nos indica que no existirá una rotación como en los casos anteriores, sino que habrá un movimiento de oscilación de los grupos fenilo.

La función correspondiente a la hipersuperficie de energía potencial la escribimos de la forma más abreviada posible como un triple producto de matrices. Este modo de presentarla tiene el inconveniente de ser menos intuitivo que el anterior. Llamemos a la matriz fila:

$$C_1 = (1 \cos 2\phi, \cos 4\phi, \cos 6\phi, \sin 2\phi, \sin 4\phi)$$

la función potencial para las dos coordenadas ϕ_1 y ϕ_2 vendrá expresada como:

$$V(\phi_1 \phi_2) = C_1 \begin{pmatrix} 15,3 & 20,9 & 7,4 & 17,6 & 0 & 0 \\ 20,9 & 14,2 & 18,9 & 32,1 & 0 & 0 \\ 7,4 & 18,9 & 13,5 & 19,7 & 0 & 0 \\ 17,6 & 32,1 & 19,7 & 35,3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 13,3 & 1,4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1,4 & 71,1 \end{pmatrix} C_2^T$$

en la que tenemos unos términos independientes, iguales para cada ángulo, con coeficiente mayor el de periodicidad dos; unos términos de interacción y acoplamiento del mismo orden que los independientes. El término de interacción de periodicidad seis es muy grande.

En la bibliografía se encuentran valores de los ángulos muy parecidos a los encontrados por nosotros, {107}.

En este caso, como en los anteriores de dos rotores, es muy difícil asignarle la naturaleza a la barrera de rotación. No obstante, se puede decir que la barrera es más bien de tipo repulsivo, Tabla LXVI.

Las interacciones entre los átomos no enlazados químicamente, Tabla LXVII, no aumenta de forma continua con la barrera ya que en la segunda conformación estudiada, (67,5°, 67,5°), hay una ligera disminución. Sin embargo las energías enlazadas sí aumentan continuamente, para los tres conformeros de la Tabla LXVII, pero no lo hacen con un valor lo suficientemente grande. En general podemos decir que ninguno de los grupos aumentará continuamente con la energía conformacional, hay demasiadas interacciones.

8. Sulfuro de difenilo

Se ha estudiado la molécula de sulfuro de difenilo con objeto de ver el tipo de interacción de los dos grupos fenilo. Esta molécula difiere de la del óxido en la geometría empleada, tomada a partir del polímero polisulfuro de p-fenileno, {108}. Se ha situado en un sistema de ejes coordenados semejante al del óxido y se han calculado las mismas conformaciones.

TABLA LXVII

	Energía (-22,5°,45°)	Incremento de energía $\Delta(-22,5^\circ,45^\circ)$ $-(67,5^\circ,67,5^\circ)$ $\Delta(-22,5^\circ,45^\circ) -$ $(0^\circ,0^\circ)$	
E_{O-C} feni 1	-693,8896	+9,1614	-5,4811
E_{O-C} feni 2	-691,0759	+6,3477	-8,2949
$\{E_{C...C}$ feni	-11,4725	-5,8450	+35,7746
$\{E_{H...H}$ "	0,4141	-0,5318	195,0456
$\{E_{Cfen\ 1...H\ fen\ 2}$	-1,1895	+1,0436	171,0801
$\{E_{Hfen\ 1...C\ fen\ 2}$	-2,7119	+2,5660	172,6025
$\{E_{O...C}$ feni 1	21,1899	+1,7777	1,7794
$\{E_{O...C}$ feni 2	21,5926	1,3750	1,3767
$\{E_{O...H}$ feni 1	3,2939	-0,4778	-2,4360
$\{E_{O...H}$ feni 2	3,1261	-0,310	-2,2682
$\{E_A$	-53359,1475	-5,2711	-1,4146
$\{E_{A-B}$	-16518,6685	+9,8746	+32,0856
$\{E_{A...B}$	90,2363	-0,6858	281,2329

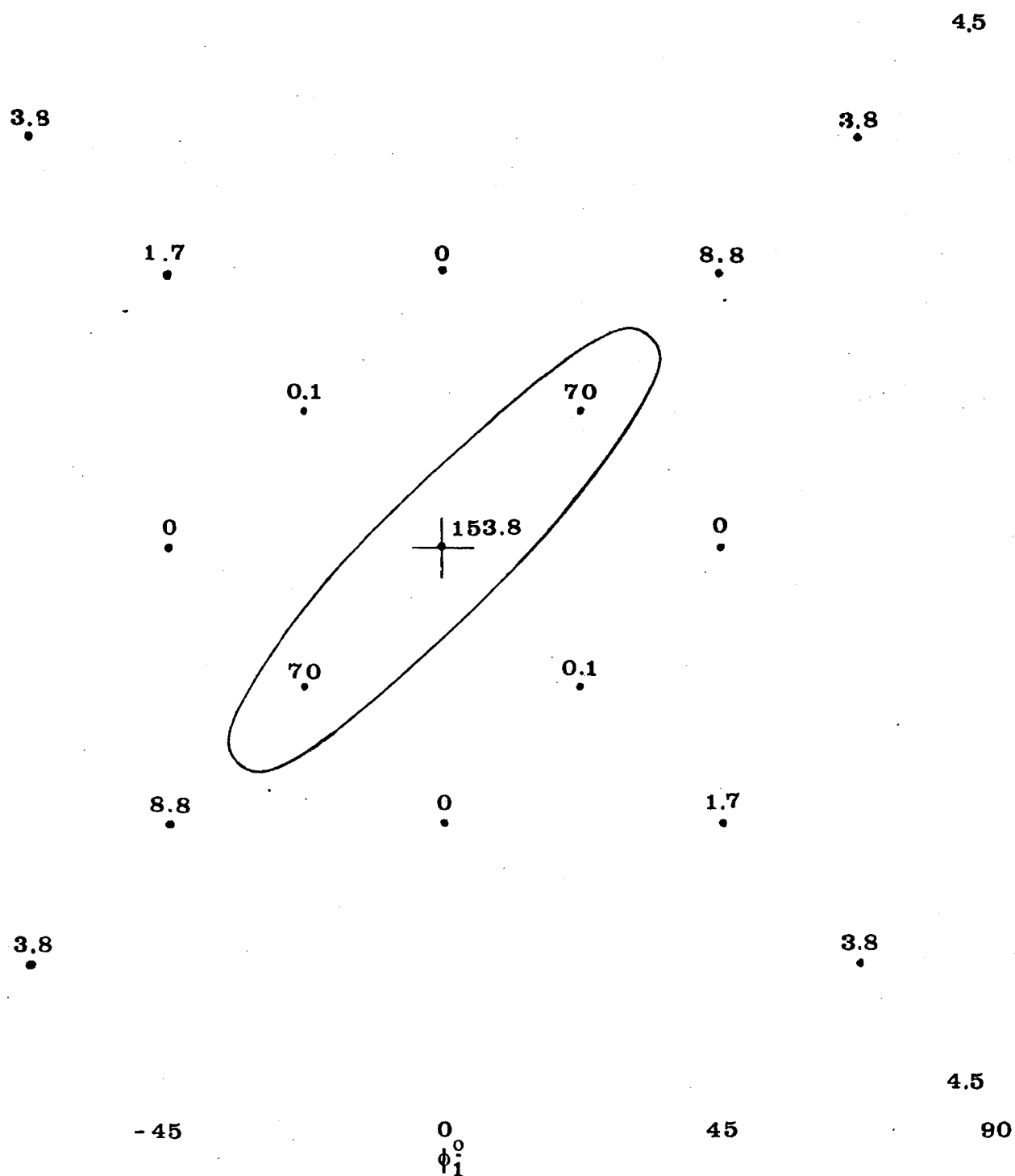
Separación de la energía conformacional en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de óxido de difenilo para tres de las conformaciones.

La diferencia de energías entre las conformaciones extremas, 153,8 Kcal/mol, es practicamente la mitad de la encontrada para el óxido de difenilo, aunque la conformación más estable es parecida ($0^\circ, 45^\circ$), Tabla LXVIII. El rotámero de mayor energía potencial es el de los dos grupos fenilo en el mismo plano, igual al encontrado para la molécula de óxido de difenilo. Se ha trazado unas zonas simétricas en la fig. 22 donde las conformaciones tienen energías iguales o inferiores a una Kcal/mol. En la parte central del mapa conformacional de la figura 22, una zona de energías mayores a las 25 Kcal/mol, en la que, a temperatura ordinaria, no existirán ninguno de estos rotámeros. Por tanto, la conformación de la molécula puede estar en cualquiera de las configuraciones de la zona de energía potencial más baja a una Kcal/mol, podemos esperar, a temperatura ordinaria, un movimiento de oscilación de los dos grupos.

La conformación encontrada experimentalmente en el polisulfuro de p-fenileno ha sido de $+45^\circ$ para ϕ_1 y -45° para ϕ_2 , {108}, la que está en consonancia con la obtenida por nosotros.

La función potencial que describe la hipersuperficie de energía potencial, de la misma forma que en el óxido, es

5



Mapa Conformacional del Sulfuro de Difenoilo en Kcal/mol

Figura 22

la siguiente:

$$V(\phi_1 \phi_2) = C_1 \begin{pmatrix} 5,9 & 7,1 & 2,6 & 10,8 & 0 & 0 \\ 7,1 & -0,1 & 7,2 & 19,6 & 0 & 0 \\ 2,6 & 7,2 & 4,5 & 12,4 & 0 & 0 \\ 10,8 & 19,6 & 12,4 & 24,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3,5 & 2,8 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2,8 & 37,2 \end{pmatrix} C_2^T$$

en la que observamos que el término de mayor periodicidad tiene más peso, igualmente con los términos de acoplamiento. El de mayor peso de todos es el término de interacción de los senos de periodicidad cuatro.

La barrera, como en el caso del óxido de difenilo y en los m y p-xilenos, no se puede decir que sea netamente repulsiva, ya que las energías de repulsión no aumentan de una manera continua con las energías conformaciones, no obstante, en general podemos decir que es "más repulsiva" que atractiva, Tabla LXVIII.

El análisis de la energía en términos monocéntricos y bicéntricos, Tabla LXIX, de tres de las conformaciones, nos presenta como responsable de la barrera las energías de interacción entre los átomos no enlazados químicamente; lo mismo ocurría en el óxido de difenilo. Observando las ener-

TABLA LXVIII

ϕ_1°	ϕ_2°	E_T	V_{nn}	V_{ee}	$T + V_{ne}$
0	0	-64944,1178	214938,1424	243827,1332	-523709,3935
0	45	-65097,9188	213333,7980	242378,7060	-520810,4228
0	90	-65096,9710	212336,3208	241392,1923	-518825,4841
90	45	-65094,9949	211815,4639	240874,8831	-517785,3419
90	90	-65093,4070	211293,8916	240357,8653	-516745,1640
45	45	-65089,1008	212883,0939	241935,8658	-519908,0606
-45	45	-65096,1286	212250,5073	241303,1511	-518649,7870
22,5	22,5	-65027,8267	214258,0020	243242,9716	-522528,8003
-22,5	22,5	-65097,7291	213635,9950	242679,1916	-521412,9158
67,5	67,5	-65094,0968	211728,5852	240789,5569	-517612,2390
-67,5	67,5	-65094,1101	211501,6803	240563,4789	-517159,2693

Energías conformacionales, E_T , de repulsión nuclear y electrónica, V_{nn} y V_{ee} , y energías monoelectrónicas, $T + V_{ne}$, en Kcal/mol, de la molécula de sulfuro de difenilo para distintas conformaciones.

gías de interacción entre los C e H de los grupos fenilo encontramos que aumentan de una forma semejante a la energía conformacional. También parecen importantes las energías de interacción entre los H de los dos grupos fenilo, pero esta disminuye ligeramente en la conformación de $(90^\circ, 90^\circ)$.

A pesar de ser más razonables en este caso, como ya hemos visto, no se puede decir que ocurra de forma continua para todas las conformaciones.

TABLA LXIX

	Energía (45°, 0°)	Incremento de Energía	
		$\Delta(45^\circ, 0^\circ) -$ (90°, 90°)	$\Delta(45^\circ, 0^\circ) - (0^\circ, 0^\circ)$
$E_{S-C \text{ fen1 } 1}$	-532,8195	+6,9118	-2,6182
$E_{S-C \text{ fen1 } 2}$	-532,8550	+6,9473	-2,5827
$E_{C..C \text{ fen1}}$	2,5515	-5,5742	+22,5417
$E_{H..H}$ "	0,6637	-0,6892	+74,4606
$E_{C \text{ fen1 } ..H \text{ fen2}}$	-8,2504	+8,0039	+16,8999
$E_{H \text{ fen1 } ..C \text{ fen2}}$	-0,0975	+0,1490	+8,7470
$E_{S..C \text{ fen1}}$	-36,0925	+1,7537	+0,1684
$E_{S..C \text{ fen2}}$	-36,3058	+1,9670	+0,3817
$E_{S..H \text{ fen1}}$	3,0211	+0,0266	-0,8074
$E_{S..H \text{ fen2}}$	3,4663	-0,4186	-1,2526
E_A	-48944,8066	-6,8130	-3,6595
E_{A-B}	-16129,8763	+4,2069	+32,9558
$E_{A..B}$	-23,2352	+7,1170	124,5040

Separación de la energía conformacional en términos monocéntricos y bicéntricos, en Kcal/mol, de la molécula de sulfuro de difenilo para tres de las conformaciones.

B) MAGNITUDES DEPENDIENTES DE LA BARRERA. RESULTADOS

En esta sección vamos a presentar los resultados obtenidos al resolver la ecuación de onda (78), con ayuda del programa descrito en el capítulo III. Este programa nos proporciona directamente los niveles y simetría, así como su distribución con respecto a la curva de potencial de rotación interna. Esta distribución de niveles nos ayuda a un mejor conocimiento del fenómeno de la torsión. Dicho fenómeno va a influir sobre las propiedades termodinámicas.

1. Niveles de rotación interna

La barrera de rotación y la constante B son los dos factores que inciden directamente en el cálculo de los niveles. Siendo los factores determinantes de la distribución de dichos niveles.

El estudio de los niveles se lleva a cabo desde el punto de vista de la periodicidad de la barrera.

a) Barreras de periodicidad seis

Las barreras de periodicidad seis estudiadas, coinciden con las de menor energía de la barrera. La periodicidad de la barrera nos determina el grupo de simetría al que pertenece el hamiltoniano, C_{6v} . En función de este grupo vamos

a clasificar la simetría de los niveles y según las reglas de selección podemos, en principio, calcular el espectro de rotación, cosa que llevaremos a cabo más adelante para algunos casos.

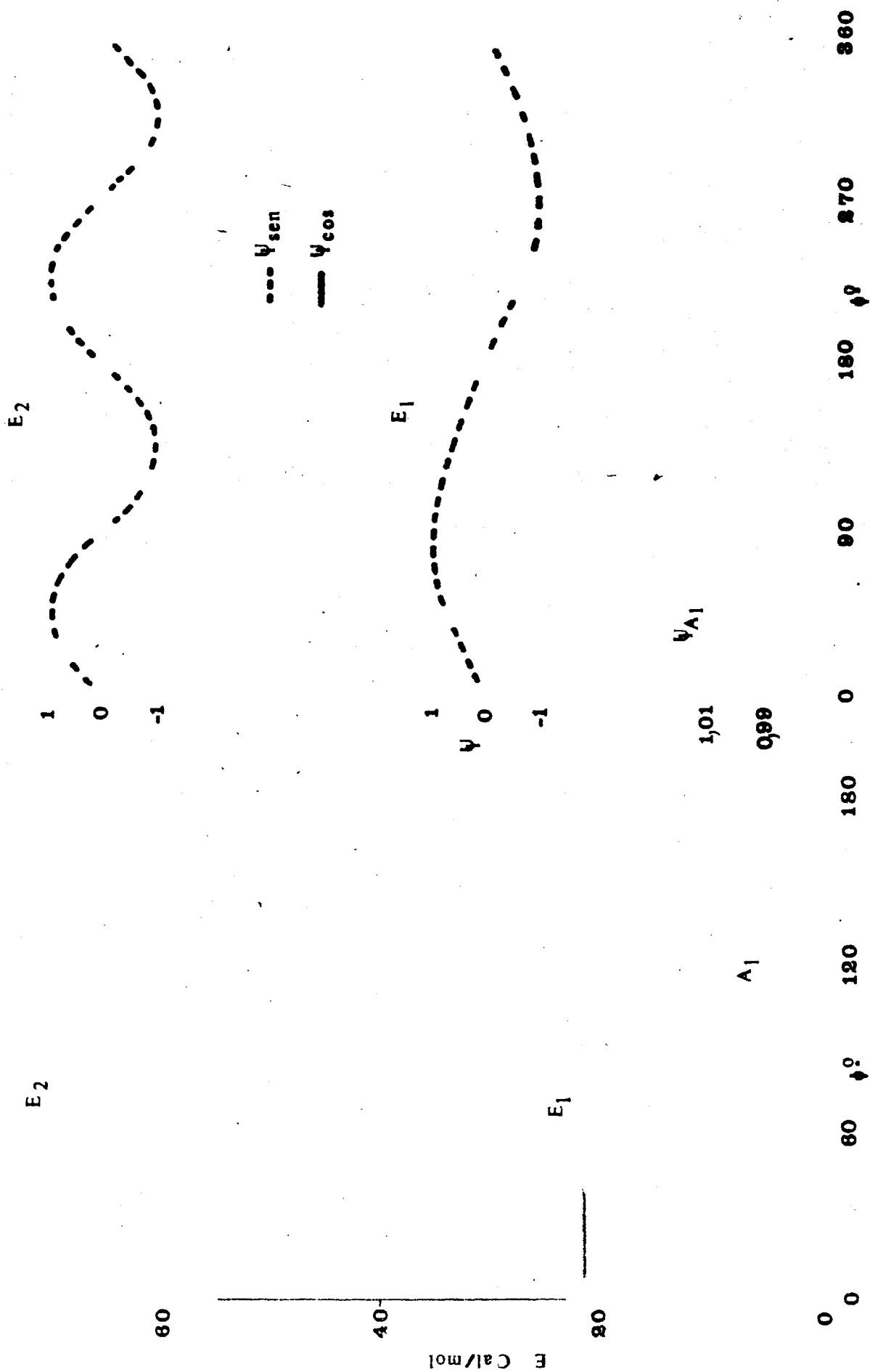
El tolueno, así como los para-derivados tienen una distribución de niveles muy parecida. En la Tabla LXX damos los primeros niveles, simetría y funciones del tolueno. El nivel más bajo está a 6,4 cal/mol, es decir, sólo tenemos un nivel en los pozos de potencial, fig. 23. En esta figura se representan también las funciones de onda de diferentes niveles en función del ángulo de rotación.

Las funciones de onda de cada nivel, se caracterizan por un coeficiente de mayor peso de una de las funciones de base. Se aproximan bastante a las funciones de onda del rotor libre. Nosotros aprovecharemos esta característica para numerarlas, lo que en lo sucesivo aparecerá en las Tablas.

En cuanto a la población, el primer nivel está poblado al 9,1% (a 25°C). Dicha población decrece lentamente hasta el nivel 31 que está poblado al 0,024%.

b) Barreras de periodicidad tres

Las barreras de periodicidad tres son las de los compuestos orto y meta derivados del tolueno, así como la α y



TOLUENO

Figura 23

TABLA LXX

E nivel (cal/mol)	Simetría		Funciones de onda	P (%)
6,4	A ₁	0	0,99+0,008 cos 6φ+...	9,1
22,0	E ₁	1	0,99 cos φ+0,0085 cos 5φ+0,0042 cos 7φ+...	8,9
22,0	E ₁	1	0,99 sen φ+0,0085 sen 5φ+0,0042 sen 7φ+...	8,9
68,9	E ₂	2	0,99 cos 2φ+0,02 cos 4φ+0,003 cos 8φ+...	8,2
68,9	E ₂	2	0,99 sen 2φ+0,02 sen 4φ+0,003 sen 8φ+...	8,2
144,1	B ₁	3	0,99 cos 3φ+0,002 cos 9φ+...	7,2
150,5	B ₂	3	0,99 sen 3φ+0,002 sen 9φ+...	7,1
570,0	A ₂	6	0,99 sen 6φ+0,002 sen 12φ+...	3,3

$$V_6 = 12,8 \text{ cal/mol}$$

Niveles de energía, simetría funciones de onda y poblaciones, P, para la molécula de tolueno a la temperatura de 25°.

β -picolina. En los orto y meta derivados halogenados se han representado en el pozo de potencial los niveles que se sitúan en su interior. En el m-fluortolueno, con una barrera de doble pozo de potencial, fig. 11-a, hay sólo un nivel dentro de los pozos. En el m-clorotolueno, en cambio, nos encontramos con un único nivel en el pozo de rotación interna pero este no cae dentro del pozo secundario, fig. 13. Las constantes de rotación de estas moléculas se dan en la Tabla LXXIII.

La β -picolina va a presentar más niveles dentro del pozo de potencial que los anteriores sistemas, ya que tiene una barrera mayor, 100,1 cal/mol. Hay tres niveles, dos de ellos degenerados. El nivel de mayor simetría, y más bajo, presenta una función de onda, Tabla LXXI, con coeficientes de valores más equilibrados, es decir, si bien hay un coeficiente de mayor peso, las diferencias con los otros son menores, pero estas diferencias no son tan acusadas como en los casos de barreras de periodicidad seis. Son pues funciones características de un rotor impedido. Las poblaciones moleculares de los niveles, a 25°C, se dan en la Tabla LXXI. Estas poblaciones se comportan de forma semejante a las del tolueno.

c) Barreras de periodicidad dos

Las barreras de periodicidad dos que hemos estudiado han sido en las moléculas de fenol y tiofenol. Estas moléculas

TABLA LXXI

E nivel (cal/mol)	Simetría		Funciones de onda	P (%)
48,2	A ₁	0	0,97+0,24 cos 3φ+0,02 cos 6φ+...	9,3
58,9	E	1	0,91 cos φ+0,39 cos 2φ+0,09 cos 4φ+0,03cos 5φ+	9,1
58,9	E	1	0,91 sen φ-0,39 cos 2φ+0,09 cos 4φ-0,03sen 5φ+	9,1
128,9	E	2	-0,39 cos φ+0,91 cos 2φ-0,03 cos 4φ+0,06cos 5φ+	8,1
128,9	E	2	0,39 sen φ+0,91 sen 2φ+0,03 sen 4φ+0,06cos 5φ+	8,1
199,9	A ₂	3	0,99 sen 3φ+0,06 sen 6φ	7,2

$V_3 = 100,1 \text{ cal/mol}$
 $V_6 = 13,3 \text{ cal/mol}$

Niveles de rotación interna, simetría, funciones de onda y poblaciones, P, de la molécula de β-picolina a la temperatura de 25°C.

las tienen un rotor no simétrico, esto plantea el inconveniente de que para poder calcular los niveles, debemos desarrollar la constante de rotación B en serie de cosenos y senos, como ya hemos expuesto en el capítulo II, no obstante el desarrollo (97) converge muy rápidamente, {57}, con lo que podemos esperar que la constante B sea el primer término del desarrollo (97). Ahora bien, podemos, a la vista de esto, considerar que el OH es un rotor simétrico, o bien que es un rotor asimétrico calculando las constantes a partir de las fórmulas (98) y quedarnos sólo con el primer término del desarrollo.

Nosotros hemos llevado a cabo las dos formas, encontrando que la variación en las constantes es muy pequeña y por lo tanto las variaciones en los niveles poco importantes (se encuentran ligeramente desplazadas). En la fig. 15, se dan los niveles de rotación interna del fenol, considerado como rotor simétrico. En la Tabla LXXII se dan los primeros niveles así como las funciones y poblaciones moleculares, en tanto por ciento. Se puede ver un gran número de niveles dentro de la barrera. En este caso, también observamos que las funciones de onda de los niveles son las características del rotor impedido.

En el caso del tiofenol nos encontramos con que todos los niveles y cálculos son extraordinariamente parecidos.

TABLA LXXII

E nivel (cal/mol)	Simetría		Funciones de onda	P (%)
434,07	A ₁	0	0,65+0,69cos 2φ+0,29cos 4φ+...	36,3
434,08	B ₁	1	0,86cosφ+0,48cos 3φ+0,16cos 5φ+...	36,3
1252,4	B ₂	3	0,50senφ+0,76sen 3φ+0,37sen 5φ+0,1sen 7φ+...	9,1
1252,6	A ₂	2	0,77sen 2φ+0,59sen 4φ+0,21sen 6φ+...	9,1
1961,7	A ₁	4	-0,56+0,18cos 2φ+0,71cos 4φ+0,3cos 6φ+...	2,2
1967,9	B ₁	3	-0,47cosφ+0,63cos 3φ+0,57cos 5φ+0,19cos 7φ+...	2,2
2519,8	B ₂	1	0,74senφ-0,16sen 3φ-0,58sen 5φ-0,25sen 7φ	1,1
V ₂ = 2921,8 cal/mol			V ₄ = 173 cal/mol	

Energía de los niveles, simetría, función de onda y poblaciones, P, para la molécula de fenol a la temperatura de 25°C.

Los niveles del fenol calculados con nuestro programa son extraordinariamente parecidos a los calculados a partir de los datos experimentales, {109}.

Las poblaciones moleculares, en los niveles del fenol, son muy diferentes de los casos anteriores, Tabla LXXII, más del 77% de las moléculas están en los cuatro primeros estados. El tiofenol presenta las mismas características que el fenol.

d) Barreras con dos rotores

En el caso de los xilenos, que tienen dos rotores, para resolver la ecuación (78), que nosotros hemos programado en una dimensión, deberemos considerar un sólo grupo metilo. Para poder hacer esto consideraremos este grupo en el campo medio de todas las posiciones del segundo rotor, es decir, considerar una barrera media, presentada previamente en el capítulo II.

Las funciones potenciales medias para los xilenos, calculadas a partir de las funciones potenciales de dos dimensiones, dadas en el apartado A de este capítulo, son las siguientes:

$$\bar{V}(\phi)_0 = 165,2 + \frac{1332,8}{2} (1 - \cos 3\phi) - \frac{82,45}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

$$\bar{V}(\phi)_m = 0,85 + \frac{14}{2} (1 - \cos 3\phi) + \frac{13,05}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

$$\bar{V}(\phi)_p = 0,75 + \frac{1,7}{2} (1 - \cos 3\phi) + \frac{12,8}{2} (1 - \cos 6\phi)$$

Con estas funciones potenciales medias se han calculado los niveles y diversas magnitudes de rotación interna de un sólo grupo metilo en el campo de todas las posiciones del otro.

Hay que destacar que estas funciones potenciales medias va a ser del mismo tipo que las deducidas para los orto y meta derivados halogenados, con una constante que nos marca un cambio de origen. A partir de estas funciones potenciales efectivas podemos determinar las barreras medias, Tabla LXXIII.

Se han estudiado las funciones potenciales medias del óxido y sulfuro de difenilo, no pudiendo aproximar la superficie a un potencial medio. No obstante, y a la vista de los mapas conformacionales, fig. 21 y 22, podemos observar un posible movimiento de oscilación en las zonas de energías potenciales inferiores a 1 Kcal/mol. Esto ha sido confirmado experimentalmente en el caso del polióxido de p-fenileno, {110}, {111}, en el que se encuentra un movimiento de oscilación de los anillos en la espiral dorsal del polímero. En el polisulfuro de p-fenileno se ha encontrado igualmente, {112}. Esta

TABLA LXXIII

	σ	$I_r \cdot 10^{40}$ (gr.cm ²)	B (cal/mol)	E_{in} (cal/mol)	f	f'	S (cal/mol°K)	Barrera (cal/mol)
Tolueno	6	5,11	15,6	301,2	1,78	1,81	2,1	12,8
o-fluortol.	3	5,19	15,4	320,3	3,5	3,66	3,5	44,5
m- "	3	5,18	15,4	304,2	3,6	3,66	3,5	16,1
p- "	6	5,11	15,6	301,2	1,78	1,81	2,1	12,9
o-clorotol.	3	5,23	15,3	571,7	2,1	3,67	3,4	734,7
m- "	3	5,21	15,3	308,7	3,56	3,67	3,5	20,6
p- "	6	5,11	15,6	301,1	1,78	1,81	2,1	12,7
α -picolina	3	5,09	15,6	345,9	3,3	3,63	3,5	92,1
β - "	3	5,09	15,7	349,7	3,3	3,63	3,5	100,8
γ - "	6	5,11	15,7	300,6	1,78	1,81	2,1	11,7
fenil silano	6	9,24	8,9	282,7	2,38	2,44	2,6	9,5
fenol	2	1,37	57,8	756,7	0,66	2,83	1,7	2921,8
tiofenol	2	2,80	28,5	698,2	1,21	4,04	2,7	2278,0
o-xileno	3	5,19	15,4	786,9	1,26	3,66	3,1	1498,0
m- "	3	5,18	15,4	308,9	3,4	3,66	3,5	20,9
p- "	6	5,11	15,6	302,7	1,78	1,81	2,1	14,4

Número de simetría, σ , momento de inercia reducido, I_r , constante de rotación, B, contribución a la energía interna, E_{in} , función de partición del rotor impedido, f, considerado como libre, f', contribución a la entropía y barrera de rotación por rotor de las distintas moléculas a 25°C.

comparación con los datos experimentales no es rigurosa, por tratarse de dos agrupaciones moleculares distintas, no obstante podemos esperar un paralelismo entre ambos sistemas.

2. Magnitudes termodinámicas

La resolución de la ecuación (78) nos ha llevado a obtener los niveles de rotación interna. Con estos, y a partir de las fórmulas presentadas en el capítulo II, podemos llegar a obtener la energía interna y entropía.

En la Tabla LXXIII se dan la energía interna y entropía de los compuestos estudiados. Estas magnitudes las presentamos para un sólo rotor. En dicha Tabla además se dan los valores de los momentos de inercia reducidos así como las constantes de rotación B.

Los números de simetría coinciden en todos los casos con la periodicidad de la barrera, excepto en el caso del p-xileno. Esto es debido a promediar las interacciones, es decir, al calcular la entropía de rotación de un grupo en el campo de todas las interacciones del otro, se introduce pues una mayor simetría.

Se dan los momentos de inercia reducidos de todas estas moléculas según un sistema de ejes principales, utilizan-

do para todos los casos el modelo del rotor simétrico. Se observa que casi todos los momentos de inercia reducidos son muy parecidos diferenciándose sólo en la primera cifra decimal. Esto es lógico ya que tratamos rotores iguales en moléculas muy parecidas, excepto en el caso del fenil silano, rotor más grande, y en el fenol y tiofenol.

La contribución a la energía interna debida a la torsión del tolueno y de las moléculas semejantes es de 301,2 cal/mol, incluso en el p-xileno es del mismo orden aunque un poco menor. Cuando la barrera es mayor la energía aumenta, e incluso llega a 571,7 cal/mol en el o-clorotolueno. Las moléculas de fenol y tiofenol tienen una gran contribución a la energía interna 756,7 y 698,2 cal/mol respectivamente. La molécula de mayor energía interna es la de o-xileno, este hecho se debe sin duda al término independiente de la función potencial.

Las funciones de partición, Tabla LXVIII, son la parte de la entropía a la que afecta directamente el número de simetría por tanto serán mayores, dentro de alturas de barrera semejantes, las de menor simetría.

Las contribuciones de la rotación interna a la entropía de cada una de las moléculas es del orden de 2,1 cal/

mol°K en el tolueno, para derivados y γ -picolina, y en el fenol sileno ligeramente superior. La serie de derivados orto, meta y β - picolinas tienen una entropía mayor a pesar de tener mayor barrera, esto es debido al número de simetría. Las menores entropías de rotación interna son las de los casos de mayor barrera, como es lógico, el fenol y el tiofenol.

3. Espectros de Rotación Interna

En este apartado, se presentan las frecuencias e intensidades, calculadas teóricamente, correspondientes a transiciones entre niveles de rotación de algunas de las moléculas estudiadas. Para ello, se recurre a la ecuación (113), utilizando los niveles de rotación, funciones de onda, poblaciones, así como las variaciones del momento dipolar, datos presentados anteriormente.

El cálculo se ha limitado a las transiciones permitidas por simetría, y consideradas significativas. En el caso de las moléculas de barrera de periodicidad par, no se han considerado las transiciones (permitidas) entre niveles de una misma simetría. Estas están prácticamente prohibidas, por la pequeña variación del momento dipolar según el eje de rotación. A continuación damos el espectro teórico, de dos casos

extremos: el tolueno, de pequeña barrera y periodicidad 6; y el fenol de barrera alta y periodicidad 2.

En el caso de las moléculas de barrera de periodicidad impar, se ha considerado el cálculo del espectro del o-clo-ro-tolueno, de periodicidad 3. A continuación, no presentaremos datos por ser poco significativos.

a) Tolueno (C_{6v})

Se han considerado las transiciones del siguiente tipo:



En la Tabla LXXIV, damos las transiciones entre niveles clasificados según el número cuántico del rotor libre, es decir, según el índice del coeficiente de la función de base de mayor peso. Se dan las frecuencias, en cm^{-1} , e intensidades teóricas. Estas sólo tienen un valor comparativo.

Para este cálculo se han utilizado las variaciones primeras de las componentes del momento dipolar con la rotación $\mu_x(1) = 0$, $\mu_y(1) = -0,052$ y $\mu_z(1) = 0,064$ D, Tabla XII, sien-

do despreciables la variación de orden superior.

TABLA LXXIV

$A_1 \longleftrightarrow B_1$			$A_1 \longleftrightarrow B_2$		
Trans.	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\epsilon \cdot 10^9$	Trans.	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\epsilon \cdot 10^9$
0-3	48,14	0,56	0-3	50,39	0,95
3-6	149,07	1,76	3-6	146,81	2,59
6-9	246,13	1,92	6-9	246,12	2,94
9-12	344,80	0,95	9-12	344,8	1,46
12-15	443,30	0,25	12-15	443,3	0,38
$E_1 \longleftrightarrow E_2$			$A_2 \longleftrightarrow B_1$		
1-2	16,41	0,09	3-6	148,89	2,69
1-4	82,13	1,92	6-9	246,29	2,94
2-5	114,96	3,24	9-12	344,8	1,46
4-7	180,60	5,07	12-15	443,3	0,38
5-8	213,44	5,22	$A_2 \longleftrightarrow B_2$		
7-10	281,66	4,20	3-6	146,65	1,69
8-11	311,97	3,29	6-9	246,29	1,92
10-13	377,64	1,66	9-12	344,8	0,95
11-14	410,47	1,06	12-15	443,3	0,25

Frecuencias e intensidades teóricas de diferentes tipos de transiciones de rotación interna de la molécula de tolueno, calculadas a 25°C.

Asimismo, se utilizaron las poblaciones obtenidas a 25°C, dadas parcialmente en la Tabla LXX.

b) Fenol (C_{2v})

Se han considerado las transiciones del siguiente tipo:



En la Tabla LXXV, damos las transiciones entre niveles clasificados según el número cuántico del rotor libre. En el caso del fenol, de barrera alta, la secuencia de esta numeración no es paralela a la clasificación energética.

Para este cálculo se utilizaron las variaciones de los componentes del momento dipolar $\mu_x(1) \approx 0$, $\mu_y(1) = 1,61D$ y $\mu_z(1) = 1,70 D$. Recordamos que el rotor de esta molécula ha sido considerado como simétrico. Las poblaciones utilizadas han sido obtenidas a 25°C, Tabla LXXI.

c) o-Cloro tolueno (C_{3v})

En este caso las transiciones permitidas son: 1° transiciones entre niveles de una misma simetría, ya que las variaciones del momento dipolar, en el plano xy, que pertenecen a la representación más simétrica A_1 , son apreciables, $\mu_x(1) = 0,04$, $\mu_y(1) = 0,18 D$.

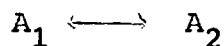


TABLA LXXV

$A_1 \longleftrightarrow B_1$			$A_1 \longleftrightarrow B_2$		
Trans.	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\epsilon \cdot 10^6$	Trans.	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\epsilon \cdot 10^6$
0-3	536,24	0,53	0-3	286,09	6,96
1-4	534,08	0,53	3-4	247,99	2,94
4-5	415,14	0,20	4-1	195,09	0,96
3-2	311,35	0,21	1-2	129,62	0,30
$A_2 \longleftrightarrow B_1$			$A_2 \longleftrightarrow B_2$		
1-2	285,48	16,55	2-1	442,99	0,37
3-2	250,05	4,33	3-4	442,91	0,37
4-3	215,14	1,39	$A_1 \longleftrightarrow B_2$		
4-5	197,85	0,48	0-1	729,18	0,08

Frecuencias e intensidades teóricas de distintos tipos de transiciones de torsión de la molécula de fenol, calculadas a 25°C.

2° transiciones entre niveles de la simetría siguiente:



La variación del momento dipolar, fuera del plano xy, es también apreciable $\mu_z(2) = -0,05 \text{ D.}$

Dado el número de transiciones posibles se obtiene un espectro muy complicado.

CAPITULO V

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se completa la discusión de los resultados presentados en el capítulo anterior. Se estudia desde varios puntos de vista: la reproducción de los datos experimentales, la naturaleza de la barrera y las magnitudes termodinámicas dependientes de ella.

A) LA BARRERA DE ROTACION Y SU NATURALEZA. DISCUSION

1. La barrera de rotación

En la Tabla LXXVI, se resumen los valores teóricos de las barreras de rotación de los compuestos estudiados, obtenidos por el método CNDO/2. Se comparan estos resultados con los valores experimentales encontrados en la bibliografía. Se observa una buena concordancia, en los casos del tolueno, para derivados halogenados del tolueno, γ -picolina y fenol. Asimismo, parecen razonables los resultados teóricos en los casos del tiofenol y fenil silano.

Como se puede ver, en los para derivados halogenados del tolueno, no se presenta un cambio importante en la

barrera de rotación con respecto a la del tolueno. Por tanto, debemos considerar, que existe una influencia muy pequeña del sustituyente, es decir, hay una pequeña interacción entre el rotor y el sustituyente en la posición para. La pequeña influencia de los átomos en dicha posición queda confirmada a la vista de la barrera de la γ -picolina.

En el caso del m-fluortolueno se observa una barrera teórica demasiado baja, y en especial en el o-fluortolueno y α -picolina. Esta diferencia puede ser debida a pequeñas variaciones de la geometría, siempre incierta. Por ejemplo, en el o-fluortolueno, como ya se ha apuntado, la distancia H..F, en la posición eclipsada del Hidrógeno con el Fluor, es, experimentalmente {76}, de $2,28 \text{ \AA}$. Con los datos standard, utilizados por nosotros, es de $2,33 \text{ \AA}$. Ahora bien, ambas distancias son inferiores a las de la suma de radios de Van der Waals, $2,55 \text{ \AA}$, zona donde cualquier pequeña diferencia dará lugar a una gran variación del potencial. Este hecho será tanto más marcado cuanto más pequeño sea el átomo.

En el caso de los xilenos, se dan, en la Tabla LXXVI, los máximos de la superficie de potencial. Estos resultados no pueden compararse con los experimentales ya que miden la barrera de un sólo grupo metilo. En la Tabla LXXIII se

TABLA LXXVI

	Barrera (Kcal/mol)	Barrera exp. (Kcal/mol)	Ref.	Confor. más baja	Naturaleza de la barrera	Grupos atom. respons.
Tolueno	0,0128	0,0139	87	Eclipsada	Atractiva	CH ₃ .Hfeni
o-fluorto.	0,0445	0,6493	76	Eclip. (F >)	Repulsiva	CH ₃ .F
m- "	0,0161	0,0453	89	Eclip. (F <)	Atractiva	CH ₃ .Hfeni
p- "	0,0129	0,0138	90	Eclipsada	"	"
o-cloroto.	0,7347	-	-	Eclip. (Cl <)	"	CH ₃ Cl
m- "	0,0206	-	-	Eclip. (")	"	CH ₃ .Hfeni
p- "	0,0127	0,0139	91	Eclipsada	"	"
alfa picol	0,0921	0,2584	95	Eclip. (N <)	Repulsiva	CH ₃ .Hfeni
beta picol	0,1008	-	-	"	Atrac.y Rep	CH ₃ .C,Hfen
gamma "	0,0117	0,0135	96	Eclipsada	Atractiva	CH ₃ .Hfeni
fenil sil.	0,0095	<0,10	97	Alternada	Repulsiva	CH ₃ .Cfeni
fenol	2,9218	3,140	98	Eclipsada	Atractiva	C-O
tiofenol	2,2780	-	-	Eclipsada	Atractiva	C-S
o-xileno	4,8420	1.49	101	$\phi_1=60^\circ \phi_2=0^\circ$	Repulsiva	CH ₃ .CH ₃
m-xileno	0,0434	0,12	105	$\phi_1=0^\circ, \phi_2=60^\circ$	"Atractiva"	CH ₃ .H,Cfen
p-xileno	0,0304	0,9	105	$\phi_2=0^\circ, \phi_2=0^\circ$	"Atractiva"	"
óx. dif.	311,9	-	-	$\phi_2=22,5^\circ \phi_2=45^\circ$	"Repulsiva"	
sul. dif	153,8	-	-	$\phi_1=0^\circ \phi_2=45^\circ$	"Repulsiva"	

Barrera teórica y experimental, referencias, conformaciones más estables, naturaleza y grupos atómicos responsables de la barrera de las distintas moléculas.

dan las barreras medias calculadas para la resolución de la ecuación de onda. Se observa, para el o-xileno, 1498 cal/mol, un buen acuerdo con los valores experimentales, 1490 cal/mol {101}.

En los casos del óxido y sulfuro de difenilo se dan los máximos de la superficie de energía potencial. No se conocen datos experimentales relacionados con dicha superficie.

Conviene señalar aquí que algunas de las barreras calculadas, en el presente trabajo, son muy pequeñas. El método CNDO/2, sin embargo, es capaz de reproducir los datos experimentales, a pesar de proceder de diferencias entre valores elevados muy parecidos. La frecuencia con que se reproducen los valores experimentales, en problemas diferentes, justifican el empleo de dicho método.

2. Conformaciones

En la misma Tabla LXXVI, se puede ver que las conformaciones más bajas son todas eclipsadas con respecto al plano del anillo, excepto en la molécula de fenil silano, y óxido y sulfuro de difenilo. Estos resultados concuerdan con los datos experimentales. En cambio, no se conoce la conformau

ción más estable del fenil silano.

Por otra parte, estos confórmeros presentan siempre el átomo de H eclipsado del CH_3 apuntando hacia el sustituyente o "defecto", salvo en el caso del o-fluortolueno y o-xileno, que lo presentan en posiciones opuestas. Estas excepciones concuerdan con los datos experimentales y pueden explicarse por la naturaleza repulsiva de la barrera de ambos derivados. Esta naturaleza repulsiva ha sido señalada en el párrafo anterior, en el caso del o-fluortolueno.

En las moléculas de óxido y sulfuro de difenilo, se encuentra, como conformaciones de mínima energía potencial confórmeros de tipo alternado, siendo la situación eclipsada la más inestable. Experimentalmente, se encuentran confórmeros de tipo alternado con ángulos aproximados de 45° y -45° . Estos datos no coinciden exactamente con los calculados por nosotros, Tabla LXXVI. Sin embargo, la conformación de equilibrio, más probable a la temperatura ordinaria, a la vista de los mapas conformacionales, figuras 21 y 22, debe ser aproximadamente de $+45$ y -45° , debido a la simetría de la función potencial.

Estas conformaciones alternadas se deben esencialmente, como veremos, al carácter repulsivo de las interaccio-

nes.

3. Naturaleza de la barrera

En el caso del tolueno, γ -picolina y para derivados del tolueno, la barrera es de naturaleza francamente atractiva. En todos estos derivados, se observa que las interacciones entre el grupo metilo y los Hidrógenos del anillo, varían de acuerdo con la barrera. La magnitud de dicha variación es además del mismo orden que la barrera. Este resultado sugiere que existe un efecto de atracción entre el Hidrógeno eclipsado en el plano, y el Hidrógeno más próximo. Hemos calculado que la variación de energía de estos dos átomos, para las dos conformaciones extremas, es de 111 cal/mol, a favor de la eclipsada, en la molécula de tolueno. Evidentemente, se trata de un efecto enmascarado por el resto de las interacciones.

En el caso de los meta-derivados del tolueno y de la β -picolina, la barrera es también de naturaleza atractiva. Los halógeno derivados presentan una variación de energía potencial con dos máximos, más pronunciados en el caso de m-fluor tolueno.

Este fenómeno puede interpretarse, suponiendo que existen dos interacciones con el rotor: una de orden 6 propia del grupo fenileno y otra de orden 3 propia del halógeno. En este

caso, la interacción más importante es la primera, con lo cual la variación de energía potencial recuerda extraordinariamente al potencial del tolueno. La curva de energía potencial de la β -picolina, en cambio, no presenta este doble máximo. Lo que hace suponer que las interacciones del rotor con el "defecto" son mucho más importantes. La existencia de una doble interacción, se hace patente en la variación de energía de atracción y repulsión que presentan un doble máximo, fig. 14, siendo la barrera repulsiva en la región de 30° a 90° .

En el caso de los orto derivados la barrera es normalmente de naturaleza repulsiva, excepto en el caso del o-cloro tolueno, que presenta una barrera relativamente alta.

Como ya se ha expuesto, en los casos del o-fluortolueno y o-xileno, dicha naturaleza repulsiva se debe a la corta distancia existente entre el sustituyente y el Hidrógeno eclipsado del rotor. En el orto cloro derivado, en cambio, esta distancia es mayor (aunque inferior a la suma de los radios de Van der Waals). En la α -picolina, el carácter repulsivo de la barrera podría explicarse del mismo modo por la falta de un Hidrógeno en posición orto.

El fenil silano presenta una barrera de naturaleza repulsiva, lo que explicaría su conformación alternada. Esta ex

cepción podría encontrar también su explicación, en la longitud mayor del enlace C-Si, de aquí, la mayor separación entre los Hidrógenos de los grupos silano y fenilo en posición eclipsada. En estas circunstancias la fuerza atractiva entre los Hidrógenos es menor, y prevalecería la repulsión nuclear y electrónica.

El fenol y tiofenol presentan una barrera de carácter francamente atractivo. Este carácter, sin embargo, no puede explicarse sobre la base de los razonamientos anteriores, dada la altura de la barrera y la importancia de las energías atractivas, Tabla LXXVI. Como se señala también en dicha Tabla las variaciones mayores de la energía con la rotación se localizan en el enlace C-O ó C-S. Esto explicaría la conformación eclipsada, pero no la naturaleza de la barrera. Sin embargo, la interacción entre el Hidrógeno del fenilo, en posición orto, y el Hidrógeno del rotor en posición eclipsada, es de unas 400 cal/mol a favor de esta conformación.

Con los óxidos y sulfuros de difenilo, se observa una barrera repulsiva cuando ambos grupos fenilos "giran", en fase, a la misma velocidad, es decir, cuando la función potencial viene descrita por la diagonal de mapa conformacional, fig. 21 y 22, que coincide con los máximos. En cambio, en el

resto del mapa se observan ambos tipos de interacción, repulsiva y atractiva. La barrera que coincide con la diagonal de los máximos se debe a la repulsión de los grupos fenilos. Los otros máximos, menos pronunciados, se deben probablemente a la torsión del enlace C-O ó C-S del mismo tipo que las del fenol y tiofenol.

4. Grupos Responsables de la barrera

En la última columna de la Tabla LXXVI se dan las posibles interacciones responsables de la barrera. Salvo en el caso del fenol y tiofenol, se apunta una interacción entre átomos no enlazados químicamente. En la mayoría de los trabajos de la bibliografía, suele admitirse este tipo de interacción, como único responsable de las barreras de rotación.

Nosotros hemos encontrado, en el caso del fenol y tiofenol, que la interacción se localiza principalmente sobre el enlace. En general, se observa que la variación de energía de resonancia, así como las variaciones de los índices de Wiberg apoyan estas localizaciones.

En dicha Tabla, se apunta también que las posibles causas de la barrera, en los casos de barreras bajas, se debe a la interacción entre los Hidrógenos del rotor y los del

anillo. En los orto derivados dicha interacción tiene lugar con el sustituyente. En general, esta interacción es de tipo atractivo. Parece ser como si se formase de alguna manera una "ligadura interna", desde luego muy débil. En el caso de las barreras altas, en cambio, la interacción es en general de tipo repulsivo (excepto el o-clorotolueno).

Todas estas deducciones se han sacado a la luz de una descomposición de la energía en términos monocéntricos, bicéntricos, etc..., descritos en la exposición de los resultados. Evidentemente, esta descomposición es algo arbitraria, ya que existen otras maneras de realizarla. Por otra parte, las diferencias entre las energías de interacción no eran siempre muy significativas.

Finalmente, conviene recordar que la justificación de la aproximación del recubrimiento diferencial nulo, introducida en el método CNDO/2, supone que los orbitales de base son deslocalizados. Las deducciones anteriores, por el contrario, se basan sobre una localización de los orbitales de base. Por ello, solo damos un valor relativo a este análisis.

Sin embargo, se ha verificado que:

- 1° La energía no enlazada es generalmente la responsable de la barrera.

- 2° La energía de enlace varía también, en muchos casos, parallelamente con la barrera.
- 3° La energía monoatómica crece en algunos casos con la barrera.

5. Distribuciones de Carga y Momentos Dipolares

Dentro de la aproximación CNDO/2, no se han obtenido variaciones muy significativas en la distribución de carga con la rotación. Esta variación, sin embargo, siempre existe de forma que pueda afectar al momento dipolar.

En el caso del tolueno, no se encuentra transferencia de carga alguna del rotor a la estructura fija durante una rotación. En el resto de los derivados, se observa una cierta transferencia, pero ésta es siempre muy pequeña.

El momento dipolar, en cambio, sufre variaciones más significativas con la rotación, especialmente en lo que se refiere a su orientación. Estas variaciones son responsables, como se sabe, de las intensidades de las transiciones espectrales.

En el caso de las moléculas con barrera de periodicidad par, n , se observa una variación del momento según el eje de rotación de periodicidad n , y unas variaciones de pe

riodicidad $\frac{n}{2}$ en el plano perpendicular a dicho eje. En el caso de barrera impar, en cambio, se observa unas variaciones de periodicidad n , según los tres ejes de coordenadas.

Así por ejemplo, en el tolueno, se observa un movimiento de precesión del momento dipolar con la rotación.

En cuanto a la magnitud, se encuentra que el momento dipolar crece ligeramente al aumentar la barrera, al menos en el caso de las moléculas de barrera de periodicidad 6, incluso en el tolueno. En el caso de las moléculas con barrera de periodicidad tres, en cambio, se observa una disminución, salvo en el caso del o-fluortolueno.

B) MAGNITUDES DEPENDIENTES DE LA BARRERA. DISCUSION

En la primera parte del capítulo IV, hemos calculado teóricamente las barreras de rotación así como las funciones potenciales, comparando con los valores experimentales, y observando un buen acuerdo en la mayoría de los casos. En la segunda parte de dicho capítulo, se han presentado las propiedades químico físicas calculadas a partir de la función potencial, vamos a discutir a continuación los resultados obtenidos.

1. Niveles de rotación

a) Clasificación

En la presentación de los niveles de rotación interna, para las distintas moléculas estudiadas hemos conservado una numeración basada en el número cuántico del rotor libre, m , es decir, hemos asignado a los niveles el índice del coeficiente de mayor peso en la función de onda.

Por otra parte, hemos asignado a dichos niveles la representación del grupo de simetría correspondiente.

Si bien, hemos propuesto, en el Capítulo II, una clasificación basada en tres índices, con objeto de asignar más fácilmente una simetría a la función, esta clasificación no era tan intuitiva para una discusión de los niveles desde un punto energético.

Según (B1-a), la energía del rotor libre aumenta como el cuadrado del número cuántico m , con lo cual la diferencia entre dos niveles sucesivos crece como $(2m+1)$. Esta distribución de niveles se encuentra efectivamente, fig. 23, en el caso del tolueno. Se observa igualmente, con los niveles que se encuentran fuera del pozo de potencial, en los casos de los orto y meta derivados.

Es interesante destacar, sin embargo, que el nivel más bajo no coincide con el cero de energía, como en el caso del rotor libre.

Clasificando los niveles por orden de energía, la numeración adoptada sigue un orden secuencial, en los casos de barreras bajas. En cambio, con barrera alta, el fenol por ejemplo, Tabla LXXII, se observa que el índice del coeficiente de mayor peso no sigue dicho orden. Además se encuentra una "cuasi" degeneración, de orden n . Esta es más patente cuanto más bajos están los niveles en el pozo de potencial. La separación entre dos conjuntos de niveles "cuasi" degenerados es grande.

No se han encontrado datos experimentales de los niveles de las moléculas estudiadas, excepto en el caso del fenol, {109}. La concordancia es excelente.

b) Funciones de onda

Se observa, en los casos de barreras bajas, así como en los niveles distantes de los pozos de potencial, que las funciones de rotación interna tienen características muy próximas a las del rotor libre.

La función correspondiente al nivel más bajo, es prácticamente una constante en el caso de barreras bajas, fig. 23

lo cual significa que la probabilidad de encontrar el rotor en cualquier posición es prácticamente la misma. En el caso de barrera alta, en cambio, se observa que las n funciones correspondientes a los n niveles degenerados son complementarias, de tal forma que si las combinamos linealmente, se observa un máximo de probabilidad, de encontrar el rotor, en cada uno de los n pozos de potencial.

Esta interpretación puede visualizarse bien en el caso del fenol.

c) Poblaciones

Dada que la separación entre los niveles es mayor en los casos de barrera alta, la población de los niveles decrecerá más rápidamente cuanto más alta es la barrera.

La población tendrá un papel determinante en la intensidad espectral.

2. Magnitudes Termodinámicas

a) Función de Partición

Directamente relacionada con la población, tenemos la función de partición. A barrera más baja y una misma periodicidad, se encuentra una mayor función de partición.

Considerando los sistemas estudiados como rotores libres, se puede calcular una función de partición "aproximada", con la fórmula (112). Esta será evidentemente una aproximación por exceso. Esta función, calculada a 25°C, concuerda bastante bien, en los casos del tolueno, para y meta derivados del tolueno, fenil silano y γ -picolina. Concuerda menos satisfactoriamente en los casos α y β picolinas y o-fluortolueno. No se cumple en los casos del o-clorotolueno, o-xileno, fenol y tiofenol, Tabla LXXIII. Estos resultados nos indican que el primer grupo de sistemas pueden considerarse como "rotores libres a 25°C".

b) Energía Interna

Como cabría esperar, la energía interna, por rotor, crece al aumentar la barrera, ya que los niveles están más espaciados.

En el caso de los xilenos, la energía interna viene incrementada además por el término constante de las funciones potenciales, que actúa como un cambio de origen. Las energías de interacción y acoplamiento están tenidas en cuenta, en cierta forma, en dicho término. Así por ejemplo, se observa una mayor energía interna en el caso de o-xileno, de barrera más baja, que en el fenol.

Considerando los sistemas anteriores como rotores libres, se puede calcular la energía interna, a 25°C, mediante la fórmula: $E_i = \frac{RT}{2}$, que puede considerarse como un límite inferior {113}. Se encuentra que, en los casos de barreras bajas, la energía interna calculada por nosotros es aproximadamente igual a ésta del rotor libre (296,5 cal/mol), más un cierto incremento. Este último es aproximadamente igual a la energía del primer nivel (energía residual), excepto en el caso de fenil silano.

c) Entropía

Se han encontrado para la entropía de los compuestos de pequeña barrera y de una misma periodicidad, valores parecidos: 2,1 cal/mol °K, cuando $n = 6$; 3,5 cal/mol °K, cuando $n = 3$.

Considerando los sistemas como rotores libres, al igual que anteriormente, encontramos a 25°C, estos mismos valores, es decir, pueden considerarse las barreras inferiores a 100 cal/mol, despreciables a temperatura ordinaria a efecto de cálculo de magnitudes termodinámicas.

Se puede demostrar fácilmente que el término independiente, procedente de las interacciones y acoplamiento, en

los xilenos, introduce un aumento de entropía. En efecto, si se tuviera en cuenta explícitamente dicha interacción entre los rotores, disminuiría la simetría.

3. Espectros

a) Frecuencias

Las frecuencias teóricas, de alguna intensidad apreciable, del espectro de rotación interna del tolueno, se sitúan en la región de los 50 cm^{-1} a 450 cm^{-1} , es decir, en el infrarrojo lejano. No se han encontrado datos experimentales.

Examinando el espectro del tolueno, se puede comprobar que éste tiene las características del espectro del rotor libre: 1° Las transiciones entre los niveles más bajos son las de menor frecuencia; 2° La separación entre las bandas es aproximadamente constante: $\Delta\nu = 33\text{ cm}^{-1}$.

Si fuese un rotor libre, se encuentra fácilmente que la separación entre dos transiciones consecutivas sería $\Delta\nu = 2B = 11\text{ cm}^{-1}$. Observando el espectro del tolueno, se comprueba que las transiciones "permitidas" se producen de 3 en 3 índices, de ahí dicha separación.

Además de esta separación, se ve que existen un doblete y varios cuádrupletes que, desde luego no están previs

tos por la teoría del rotor libre. La existencia de estos mul
tipletes es debida a los términos V_{ni} de la función potencial.
En particular, el primer doblete se debe al efecto de la ba-
rrera sobre la separación de los niveles B_1 y B_2 . Como se di-
jo en el capítulo II, dicha separación vale, cuando la barre-
ra es baja $\frac{V_n}{2}$.

En el presente caso, se verifica que esta separación
entre las transiciones $A_1 \rightarrow B_1$ y $A_1 \rightarrow B_2$ es $2,25 \text{ cm}^{-1}$, es de-
cir, $6,3 \text{ cal/mol}$ que es muy aproximadamente la mitad de la
barrera del tolueno.

En el caso del fenol, las frecuencias teóricas, de al-
guna intensidad apreciable, se sitúan en la región de los 100
 cm^{-1} a 550 cm^{-1} . Se tienen algunos datos experimentales co-
rrespondientes a las intensidades más fuertes, Tabla LXXV.
En ésta se ve que la concordancia es muy buena, en especial
cuando se tiene en cuenta que nuestro cálculo es completamen-
te teórico, habiendo utilizado una barrera teórica un poco
baja.

Examinando el espectro, no se encuentran las caracte-
rísticas del rotor "cuasi libre", como el caso del tolueno.
Las transiciones entre los niveles más bajos son de mayor
frecuencia. La separación entre dos transiciones consecuti-

vas disminuye con la altura de los niveles. Estas características son más bien las del oscilador anarmónico.

b) Intensidades Teóricas

Tanto en el tolueno como en el fenol, las intensidades relativas son un reflejo de las poblaciones de los niveles. Con ambas moléculas, la distribución de intensidades con la frecuencia, recuerda una distribución de tipo Boltzman.

Apoyándonos, en el criterio de selección, que prevé sólo transiciones entre niveles cuyo número cuántico $I = \pm 1$ ó 0, hemos considerado solamente transiciones entre dos niveles consecutivos de las simetrías señaladas. Este criterio, sin embargo, no es riguroso, y es tanto menos cuanto más se aleja el sistema del modelo del rotor libre. Por ello, hemos considerado en el caso del fenol una transición $A_1 \rightarrow B_2$, saltando un nivel de simetría B_2 . Se comprueba que dicha transición está efectivamente permitida, aunque de baja intensidad.

En el caso del fenol, es interesante señalar que las transiciones más intensas, desde el punto de vista teórico, son también las que se conocen experimentalmente.

Finalmente, si se compara las intensidades teóricas del tolueno y fenol, se ve que las del tolueno son mil veces

más pequeñas. Esta diferencia se justifica por las distintas variaciones del momento dipolar debidas a las simetrías del rotor. Este resultado permite afirmar que las intensidades serán siempre débiles en el caso de un rotor simétrico. Las diferencias de poblaciones influyen también en las intensidades.

TABLA LXXV

Transiciones		Calcu.	Obser.
0-3	A_1-B_2	286,09	309,6
1-2	A_2-B_1	285,48	309,6
3-4	A_1-B_2	247,99	276,2
3-2	A_2-B_1	250,05	278,0
4-1	A_1-B_2	195,09	237,0
4-3	A_2-B_1	215,15	253,0

Transiciones teóricas y experimentales, {109}, en cm^{-1} , en el fenol.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1) Se aborda el problema de la determinación de funciones potenciales de rotación interna, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, resolviendo la ecuación de Schroedinger de la parte electrónica en función de las configuraciones nucleares.
- 2) Dentro del esquema de Hartree-Fock, se presenta el método CNDO/2, uno de los pocos métodos utilizables en la actualidad para la determinación de funciones de onda de moléculas de un cierto tamaño. Se analizan las distintas aproximaciones introducidas en dicho procedimiento.
- 3) Se estudia el operador hamiltoniano de rotación, separando los movimientos de rotación externa e interna. Se presenta la ecuación del rotor impedido, dentro de la aproximación del rotor rígido. Se plantea la resolución de dicha ecuación desarrollando las soluciones en forma de combinación lineal de las funciones del rotor libre.
- 4) Se calculan los elementos de matriz del determinante secular.

Se clasifican las soluciones teniendo en cuenta la existencia de elementos no diagonales iguales a cero. A

partir de esta clasificación se asignan las representaciones del grupo de simetría al que pertenece el operador hamiltoniano del sistema.

- 5) Se ha programado para el Ordenador IBM 360-44, la resolución de la ecuación del rotor impedido, incluyendo el cálculo de las funciones de distribución, función de partición, energía interna y entropía de rotación interna.
- 6) Se ha modificado el programa CNDO/2, de Dobosh, con objeto de analizar la energía potencial, desde varios puntos de vista: naturaleza de la barrera, y localización de los grupos responsables de dicha barrera.
- 7) Se comprueba que el CNDO/2, reproduce bien las conformaciones experimentales preferidas, en todos los casos estudiados conocidos. Estas conformaciones son eclipsadas salvo en el óxido y sulfuro de difenilo.

Asimismo, se encuentra que las barreras teóricas concuerdan bien con las experimentales, en la mayoría de los casos conocidos: tolueno, p-fluor y p-clorotolueno, γ -picolina, fenol y o-xileno. Sin embargo, se encuentran discrepancias en los casos del o- y m- fluortolueno y α -picolina.

- 8) Se encuentra que la barrera es de naturaleza atractiva en los casos del tolueno, derivados halogenados del tolueno γ -picolina, fenol y tiofenol, donde la conformación preferida es eclipsada. También es atractiva, en los casos de los m-derivados halogenados, β -picolina y o-clorotolueno donde un Hidrógeno del grupo CH_3 está además en posición eclipsada con respecto al sustituyente. La barrera es repulsiva, en cambio, con el o-fluortolueno, o-xileno, donde el Hidrógeno se encuentra en posición opuesta.
- 9) Dentro del esquema del CNDO/2, que utiliza la aproximación del recubrimiento diferencial nulo, se encuentra, en la mayoría de los casos, que la energía de interacción entre los átomos no enlazados es la "causante" de la barrera. En particular, en el tolueno, m- y p-derivados, las interacciones entre el CH_3 y los Hidrógenos del anillo parecen ser las responsables de la barrera. En los o-derivados, en cambio, las interacciones tienen lugar entre el CH_3 y el sustituyente.

La energía del enlace, afectada por la torsión, varía también con el giro, en la mayoría de los casos, paralelamente con la barrera. En el fenol y tiofenol, la variación de la energía de enlace es la responsable de la barrera.

10) Se ha encontrado, en las moléculas de barrera baja, una distribución de niveles de rotación que es sensiblemente la del rotor libre. En el caso de barrera alta por ejemplo en el fenol, se ha hallado, al menos dentro del pozo de potencial una distribución de niveles parecida a la de un oscilador anarmónico. En estos casos, además, se ha comprobado que los niveles eran n veces "cuasi" degenerados, siendo n la periodicidad de la barrera.

11) A partir de estos niveles, se ha calculado la función de partición, energía interna y entropía de rotación interna de todos los sistemas considerados (salvo dos), recurriendo al concepto de barrera media cuando existían dos rotores.

Por otra parte, se han calculado las mismas magnitudes termodinámicas considerando el sistema como un rotor libre, encontrando que para barreras bajas (<100 cal/mol), los sistemas estudiados podían considerarse como rotores libres a efecto de cálculo de funciones termodinámicas, a temperatura ordinaria.

12) Se calculan los espectros de rotación interna del fenol y tolueno, encontrando una buena concordancia con los datos experimentales conocidos (fenol).

Se encuentra que el espectro del tolueno presenta las características del espectro del rotor "cuasi" libre. En particular se verifica que la separación entre las primeras transiciones $A_1 \rightarrow B_1$ y $A_1 \rightarrow B_2$ permite calcular la altura de la barrera.

El espectro del fenol, en cambio, presenta las características del espectro del oscilador anarmónico.

Se destaca también la influencia de la temperatura sobre las intensidades de transición y en especial la de la simetría del rotor.

APENDICE A

El producto vectorial de dos vectores cualesquiera a y b se puede poner como una matriz columna de la siguiente forma:

$$a \times b = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_2 b_3 - a_3 b_2 \\ a_3 b_1 - a_1 b_3 \\ a_2 b_2 - a_2 b_1 \end{pmatrix}$$

Esta matriz columna la podemos poner como un producto de dos matrices, una matriz antisimétrica y una matriz columna:

$$a \times b = \begin{pmatrix} 0 & -a_3 & a_2 \\ a_3 & 0 & -a_1 \\ -a_2 & a_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = Ab$$

dado que cuando alteramos el orden de los factores en un producto vectorial hay un cambio en el signo

$$a \times b = - \begin{pmatrix} 0 & -b_3 & b_2 \\ b_3 & 0 & -b_1 \\ -b_2 & b_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = -Ba \quad (A-1)$$

Se puede considerar el triple producto vectorial de la forma:

$$c \times (a \times b) = c \times (Ab) = CAB =$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -c_3 & c_2 \\ c_3 & 0 & -c_1 \\ -c_2 & c_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -a_3 & a_2 \\ a_3 & 0 & -a_1 \\ -a_2 & a_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(c_3 a_3 + c_2 a_2) & c_2 a_1 & c_3 a_1 \\ c_1 a_2 & -(c_3 a_3 + c_1 a_1) & c_3 a_2 \\ c_1 a_3 & c_2 a_3 & -(c_2 a_2 + c_1 a_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$$

(A-2)

Considerando, el movimiento de un cuerpo girando en un sistema de ejes coordenados con origen en el centro de masas. El momento angular nos viene dado por, {114}:

$$M = \sum m R (\omega r) \quad (A-3)$$

Donde R es la matriz antisimétrica de las coordenadas del sistema con respecto a un sistema de ejes en el centro de masas, ω es la matriz antisimétrica de las velocidades angulares y r es la matriz columna de las coordenadas del sistema en el centro de masas. Teniendo en cuenta las propiedades (A-1) y (A-2), la ecuación (A-3) se puede poner:

$$M = -\sum m R R \omega$$

$$M = -\sum m \begin{pmatrix} 0 & -z & y \\ z & 0 & -x \\ -y & x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -z & y \\ z & 0 & -x \\ -y & x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum m (y^2 + z^2) & -\sum mxy & \sum mxz \\ -\sum myx & \sum m (x^2 + z^2) & -\sum myz \\ -\sum mzx & -\sum mzy & \sum m (x^2 + y^2) \end{pmatrix} \omega$$

A la primera matriz del segundo miembro se le llama tensor de inercia. Los elementos diagonales se les llama momento de inercia y los elementos fuera de la diagonal productos de inercia.

BILIOGRAFIA

- {1} C. Monzón: Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, Mayo 1972.
- {2} M. Hanack: "Conformation Theory", Academic Press, New York, 1965.
- {3} J.D. Kemp and K.S. Pitzer: J. Chem. Phys. 4, 749 (1936); J. Am. Chem. Soc., 59, 276 (1937)
- {4} W. Gordy and R.L. Cook: "Microwave Molecular Spectra. Vol. IX. Chemical applications of spectroscopy", Interscience Publishers, New York, 1970.
- {5} E.B. Wilson, Jr.: Adv. in Chem. Phys. II, 367 (1959)
- {6} E. Clementi: Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 69, 2942 (1972)
- {7} J.A. Pople and G.A. Segal: J. Chem. Phys., 43, S136 (1965)
- {8} J.A. Pople and D.L. Beveridge: "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.
- {9} F.L. Pilar: "Elementary Quantum Chemistry" McGraw-Hill Book Company, 1968.
- {10} Y.G. Smeyers: Apuntes "Ampliación de Química Cuántica". Universidad de Madrid.
- {11} L. Doreste Suarez: Tesis Doctoral. Universidad de Madrid, Junio 1971.
- {12} M. Born und R. Oppenheimer: Ann. Physik, 34, 457 (1927).
- {13} I.J. Levine: "Quantum Chemistry" I, II Allyn and Bacon, Boston, 1970.

- {14} H. Eyring, J. Walter y G.E. Kimbal: "Quantum Chemistry", John Wiley, New York, 1946.
- {15} D.R. Hartree: Proc. Cambridge Phil. Soc., 28, 89 (1928)
- {16} J.C. Slater: Phys. Rev., 32, 339 (1928)
- {17} J.C. Slater: Phys. Rev., 35, 210 (1930)
- {18} V. Fock: Z. Physik, 61, 126 (1930)
- {19} J.C. Slater: "Quantum Theory of Atomic Structure" McGraw-Hill Book Company, 1960
- {20} T.A. Koopmans: Physica, 1, 104 (1933)
- {21} C.A. Coulson: Proc. Cambridge Phil. Soc., 34, 204 (1938)
- {22} C.C.J. Roothaan: Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951)
- {23} G.G. Hall: Proc. Roy. Soc. A202, 386 (1950); A205, 541 (1951); A218, 113 (1952)
- {24} E. Clementi: Conferencia. IV Coloquio de Químicos Cuánticos de Expresión Latina; Cortona, Italia (1972)
- {25} A. Streitwieser: "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley and Sons, New York, 1959
- {26} G. Klopman and B. O'leary: "Topics in current chemistry" 15, 445 (1970)
- {27} R. Pariser and R.G. Parr: J. Chem. Phys., 21, 466 (1953)
- {28} J.A. Pople: Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953)
- {29} J.A. Pople, D.P. Santry and G.A. Segal: J. Chem. Phys., 43, S129 (1965)
- {30} M. Goeppert-Mayer and A.L. Sklar: J. Chem. Phys., 6, 645 (1938)

- {31} P.O. Lowdin: J. Chem. Phys., 18, 365 (1950)
- {32} R.S. Mulliken: J. Chim. Phys., 46, 497 (1949)
- {33} J. N. Murrell and A.J. Harget: "Semiempirical self-consistent-field molecular orbital theory of Molecules"
Wiley-Interscience, 1972
- {34} F. Peradejordi: Tesis Doctoral, Universidad de París,
1964
- {35} C.C. Roothaan: J. Chem. Phys., 19, 1445 (1951)
- {36} R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff and H. Orloff: J.
Chem. Phys., 17, 1248 (1949)
- {37} R. McWeeny: "Quantum Mechanics: Principles and Formation"
Vol. I. Pergamon Press, 1972
- {38} J.P. Lowe: J. Chem. Phys., 45, 3059 (1966)
- {39} J.P. Lowe and G. Parr: J. Chem. Phys., 44, 3001 (1966)
- {40} H.H. Nielsen: Phys. Rev., 40, 445 (1932)
- {41} J.S. Kohler and D.M. Dennison: Phys. Rev., 57, 1006 (1940)
- {42} E.B. Wilson: Chem. Rev. 27, 17 (1940)
- {43} B.L. Crawford: J. Chem. Phys., 8, 273 (1940)
- {44} D.R. Herschbach: "Tables for Internal Rotation Problem"
Department of Chemistry, Harvard University, 1957
- {45} J.E. Wollrab: "Rotational Spectra and Molecular Structure". Academic Press, New York and London (1967)
- {46} R.W. Kilb, C.C. Lin and E.B. Wilson, Jr.: J. Chem. Phys.,
26, 1685 (1957)
- {47} E.B. Wilson, Jr., C.C. Lin and D.R. Lide, Jr.: J. Chem.
Phys., 23, 136 (1955)

- {48} K.S. Pitzer: "Quantum Chemistry" Prentice-Hall, Inc.,
New York, 1954
- {49} C.C. Lin and J.D. Swalen: Rev. Mod. Phys., 31, 841 (1959)
- {50} D.R. Herschbach: J. Chem. Phys., 27, 975 (1957)
- {51} D.R. Herschbach: "Tables for the Internal Rotation Problems", Department of Chemistry, Harvard University,
Cambridge, Mass 1957
- {52} "Tables Relating to Mathieu Functions", Columbia University Press, New York, 1951
- {53} W. Kauzmann: "Quantum Chemistry", Academic Press Inc.
Publishers. New York, 1957
- {54} J.K.L. MacDonald: Phys. Rev., 43, 830 (1933)
- {55} Y.G. Smeyers: An. Real Soc. Fis. Quím., 59, 85 (1963)
- {56} C.R. Quade and C.C. Lin: J. Chem. Phys., 38, 540 (1963)
- {57} C.R. Quade: J. Chem. Phys., 47, 1073 (1967)
- {58} J.V. Knopp and C.R. Quade: J. Chem. Phys., 48, 3317
(1968)
- {59} J.D. Lewis, T.B. Malloy, Jr., T.H. Chao and J. Laane: J.
Mol. Structure, 12, 427 (1972)
- {60} Y.G. Smeyers and A. Hernández-Laguna: "Chemical and Bio-
chemical Reactivity" Proc. 6th Jerusalem Symposium
(E.D. Bergmann y B. Pullman Eds.) Academic Press,
N. Y. (1972). En prensa
- {61} J.E. Overberger, W.A. Steele and J.G. Aston: J. Chem.
Thermodynamics, 1, 539 (1969)

- {62} Pitzer, K.S.; Gwinn, W.C.: J. Chem. Phys., 26, 83 (1957)
- {63} W.H. Fink and L.C. Allen: J. Chem. Phys., 46, 2261 (1967)
- {64} L.C. Allen: Chem. Phys. Letters, 2, 597 (1968)
- {65} A. Liberles, B. O'Leary, J.E. Eilers, D.R. Whitman: J. Am. Chem. Soc., 94, 6894 (1972)
- {66} J.F. Labarre et C. Leibovici: J. Chim. Phys., 11, 1618 (1971)
- {67} G. Robinet, C. Leibovici and J.F. Labarre: Chem. Phys. Letters, 15, 90 (1972)
- {68} J.F. Labarre and C. Leibovici: Chem. Phys. Letters, 14, 449 (1972)
- {69} C. Robinet, C. Leibovici et J.F. Labarre: Theoret. Chim. Acta (Berl.), 26, 257 (1972)
- {70} F. Crasnier, J.F. Labarre and C. Leibovici: J. Mol. Structure, 14, 405 (1972)
- {71} M. Pelissier, C. Leibovici et J.F. Labarre: Tetrahedron, 28, 4825 (1972)
- {72} H. Fischer and H. Kollmar: Theoret. Chim. Acta (Berl.), 16, 163 (1970)
- {73} K.B. Wiberg: Tetrahedron, 24, 1083 (1968)
- {74} J.P. Lowe: Science, 179, 527 (1973)
- {75} Cartmell-Fowles: "Valencia y estructura molecular". Editorial Reverté, S.A. 1969
- {76} J. Susskind: J. Chem. Phys., 53, 2492 (1970)
- {77} R.L. Poynter: J. Chem. Phys., 39, 1962 (1963)

- {78} L.E. Sutton, M.A., D. Phil., F.R.S.: "Tables of interatomic distances" The Chemical Society, London, 1958
- {79} F.A. Keidel, S.H. Bauer and P. Andersen: Ann. Rev. Phys. Chem., 4, 236 (1953)
- {80} D.R. Boyd: J. Chem. Phys., 23, 922 (1955)
- {81} H. Forest and B.P. Dailey: J. Chem. Phys., 45, 1736 (1966)
- {82} D.W. Scott, J.P. MacCullough, W.N. Hubbard, J.F. Messerly, I.A. Hossenlop, T.R. Frowand and G. Waddington: J. Am. Chem. Soc., 78, 5463 (1956)
- {83} O.J. Toussaint: Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 15, 86 (1946)
- {84} B.J. Tabor, E.P. Magré and J. Boon: European Polymer J., 7, 1127 (1971)
- {85} C. Sieiro: Tesis Doctoral. Universidad Autónoma. Madrid 1972
- {86} J.B. Moffat and K.F. Tang: Theoret. Chim. Acta (Berl.), 32, 171 (1973)
- {87} W.A. Kreiner, H.D. Rudolph and B.T. Tan: J. Mol. Spec., 48, 86 (1973)
- {88} H. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeseheke and P. Wendling: Z. Naturforsch., 22a, 940 (1967)
- {89} H.D. Rudolph and A. Trinkans: Z. Naturforsch., 23a, 68 (1968)
- {90} H.D. Rudolph and H. Seiler: Z. Naturforsch., 20a, 1682 (1965)
- {91} G.E. Herberich: Z. Naturforsch., 22a, 761 (1967)

- {92} W.N. Hubbard, J.F. Messerly, S.S. Todd, I.A. Hossenlopp, W.D. Good, D.R. Douslin and J.P. McCollough: J. Phys. Chem., 67, 680 (1963)
- {93} W.D. Good, G.B. Guthrie, S.S. Todd, I.A. Hossenlopp, A. G. Osborn, and J.P. McCullough: J. Phys. Chem., 67, 685 (1963)
- {94} J. Dale: Tetrahedron, 22, 3373 (1966)
- {95} H. Dreizler, H.D. Rudolph und H. Mader: Z. Naturforsch., 25a, 25 (1970)
- {96} H.D. Rudolph, H. Dreizler und H. Seiler: Z. Naturforsch., 22a, 1738 (1967)
- {97} J.R. Daring, K.L. Hellams and J.H. Mulligan: Spectrochim. Acta, Part A, 28, 1939 (1972)
- {98} T. Kojima: J. Phys. Soc. Japan, 15, 284 (1960)
- {99} T. Petersen, N.W. Larsen and L. Nygaard: J. Mol. Struct., 4, 59 (1969)
- {100} C. Sieiro, P. González-Díaz and Y.G. Smeyers: J. Mol. Struct., 23, 666 (1974)
- {101} H.D. Rudolph, K. Nalzer and Irmhild Krutzik: J.Mol.. Spectroscopy, 47, 314 (1973)
- {102} J. Haupt and W. Müller-Warmuth: Z. Naturforsch., 23a, 208 (1968)
- {103} K.S. Pitzer and D.W. Scott: J. Am. Chem. Soc., 65, 803 (1943)
- {104} J.J. Rush: J. Chem. Phys., 47, 3936 (1967)
- {105} R.C. Gupta, V.D. Argrawal: Indian J. Pure Appl. Phys., 6, 678 (1968)

- {106} R.C. Livingston, D.M. Grant, R.J. Pugmire, K.A. Strong
and R.M. Brugger: J. Chem. Phys., 58, 1438 (1973)
- {107} J. Boon and E.P. Magré: Makromolek. Chem., 126, 130
(1969)
- {108} B.J. Tabor, E.P. Magré and J. Boon: Euro. Poly. J., 7,
1127 (1971)
- {109} A. Attanasio, A. Bauder and H.H. Gunthrand: Mol. Phys.,
23, 827 (1972)
- {110} J.M. Barrales-Rienda and D.C. Pepper: Europ. Polym. J.,
3, 535 (1967)
- {111} S. De Petris, V. Frosini, E. Butta and M. Baccaredda:
Makromol. Chemi., 109, 59 (1967)
- {112} J.M. Barrales-Rienća: Comunicación privada
- {113} Y.G. Smeyers: Comunicación privada
- {114} J. Heading, M.A.: "Matrix Theory for Physicists", Long-
man, Green and Co. London, 1958
- {115} R. Daudel, R. Lefebvre and C. Moser: "Quantum Chemistry"
Method and Applications", Interscience Publishers,
Inc., New York, 1959

I N D I C E

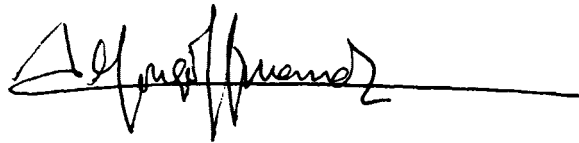
	<u>Pág.</u>
Introducción	1
CAPITULO I	
INTRODUCCION MECANICO CUANTICA	6
A) ECUACION DE SCHROEDINGER PARA SISTEMAS MOLE CULARES	• 6
1. Sistemas estacionarios	6
2. Separación de los movimientos. Aproxima- ción de Born-Oppenheimer	8
B) EL CAMPO AUTOCONSISTENTE	14
1. Modelo de Hartree	14
2. Modelo de Hartree-Fock	17
3. Modelo de Hartree-Fock para capas cerra- das	20
C) RESOLUCION APROXIMADA DE LAS ECUACIONES DE HARTREE-FOCK	24
1. Método de Roothaan	24
2. Método CNDO/2	29
CAPITULO II	
ROTACION INTERNA	45
A) EL HAMILTONIANO DE ROTACION	46
1. El operador de energía potencial	46
2. La energía cinética	51

	<u>Pág.</u>
3. Expresión del Hamiltoniano	57
B) EL OPERADOR HAMILTONIANO DE ROTACION INTERNA.	58
1. Ecuación del rotor impedido	59
2. Resolución de la ecuación del rotor impedido	62
3. Cálculo de los elementos de matriz	64
4. Factorización del determinante secular ...	68
5. Clasificación de las soluciones	71
6. Rotores asimétricos	77
7. Varios rotors	79
C) MAGNITUDES QUIMICO-FISICAS RELACIONADAS CON	
LA BARRERA DE ROTACION	83
1. Energía y entropía de rotación interna ...	83
2. Espectros de rotación interna	87
D) FACTORES DETERMINANTES DE LA BARRERA	93
1. Clasificación de la barrera	93
2. Separación de la energía en términos mono atómicos y biatómicos	95
CAPITULO III	
GEOMETRIA MOLECULAR Y METODOS EMPLEADOS	99
A) GEOMETRIA MOLECULAR	100
1. Tolueno	100
2. Derivados halogenados del tolueno	101

	<u>Pág.</u>
3. Picolinas	101
4. Fenil silano	102
5. Fenol y tiofenol	103
6. Xilenos	103
7. Oxido de difenilo	104
8. Sulfuro de difenilo	105
B) PROGRAMAS DE CALCULO	115
1. Programa CNINDO	115
2. Programa de cálculo de funciones potencia- les de dos variables	119
3. Programa de cálculo de los elementos del tensor de inercia y momentos principales ..	121
4. Programa de cálculo de los niveles, funcio- nes de onda y entropías de rotación inter- na	123
CAPITULO IV	
RESULTADOS Y COMENTARIOS	126
A) BARRERA DE ROTACION Y SU NATURALEZA. EXPOSI- CION DE RESULTADOS	126
1. Tolueno	127
2. Derivados halogenados del tolueno	133
3. Picolinas	164
4. Fenil silano	179
5. Fenol y tiofenol	184

	<u>Pág.</u>
6. Xilenos	194
7. Oxido de difenilo	208
8. Sulfuro de difenilo	212
B) MAGNITUDES DEPENDIENTES DE LA BARRERA. RESULTA-	
DOS	218
1. Niveles de rotación interna	218
2. Magnitudes termodinámicas	228
3. Espectros de rotación interna	230
CAPITULO V	
DISCUSION DE LOS RESULTADOS	235
A) LA BARRERA DE ROTACION Y SU NATURALEZA. DISCU-	
SION	235
1. La barrera de rotación	235
2. Conformaciones	238
3. Naturaleza de la barrera	240
4. Grupos responsables de la barrera	243
5. Distribuciones de carga y momentos dipolares.	245
B) MAGNITUDES DEPENDIENTES DE LA BARRERA. DISCU-	
SION	246
1. Niveles de rotación	247
2. Magnitudes termodinámicas	249
3. Espectros	252

	<u>Pág.</u>
RESUMEN Y CONCLUSIONES	256
APENDICE	261
BIBLIOGRAFIA	263

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alfonso', is written over a horizontal line.